

**Charakterisierung von Polyelektrolyten und Lithiumsalzen für
elektrochemische Energiespeicher unter Verwendung neu
entwickelter Messsysteme**

Kumulative Dissertation

Zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl.-Chem. Benedikt Huber

aus

St. Wendel

Marburg an der Lahn 2013

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 05.04.2013
angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernhard Roling
Zweitgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer

Hochschulkennziffer: 1180
Tag der mündlichen Prüfung: 08.04.2013

„Die meisten Probleme entstehen bei ihrer Lösung.“

Leonardo da Vinci

Für meine Eltern

Benedikt Huber
Cappeler Straße 47
35039 Marburg

Erklärung

Ich versichere, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation

„Charakterisierung von Polyelektrolyten und Lithiumsalzen für elektrochemische Energiespeicher unter Verwendung neu entwickelter Messsysteme“

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, 01.03.2013

(Benedikt Huber)

Die vorliegende kumulative Dissertation wurde in der Zeit von Dezember 2009 bis Februar 2013 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Prof. Dr. Bernhard Roling angefertigt. Sie stellt eine gekürzte Fassung dar, in der die wesentlichen Forschungsergebnisse zusammengefasst sind. Die detaillierten Ergebnisse sind wie nachstehend beschrieben bereits veröffentlicht beziehungsweise zur Veröffentlichung eingereicht:

B. Huber, B. Roling, 'Development of a Ag/Ag⁺ micro-reference electrode for electrochemical measurements in ionic liquids', *Electrochim. Acta* **56** (2011) 6569-6572.

B. Huber, T. Linder, K. Hormann, T. Frömling, J. Sundermeyer, B. Roling, 'Synthesis of novel lithium salts containing pentafluorophenylamido-based anions and investigation of their thermal and electrochemical properties', *Z. Phys. Chem.* **226** (2012) 377-390.

B. Huber, L. Rossrucker, J. Sundermeyer, B. Roling, 'Ion Transport Properties of Ionic Liquid-based Polyelectrolytes', zur Veröffentlichung eingereicht.

B. Huber, M. Drüschler, B. Roling, "Mikromesszelle für die Elektrochemie", *Nachr. Chem.* **60** (2012) 1213-1214.

Alle weiteren Veröffentlichungen in Fachzeitschriften, in Patenten und in Posterbeiträgen auf internationalen Konferenzen sind im Abschnitt 9 (Publikationsliste) aufgeführt.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. <i>scanning force microscope</i>)
Äq	(Formel-)Äquivalente
Biphy	Bis(biphenyl)
BMIIm	1-Butyl-3-methylimidazolium
BMMIm	1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium
BMVpIm	1-Butyl-3-methyl-2-(4-vinylphenethyl)imidazolium
CE	Gegenelektrode (engl. <i>counter electrode</i>)
cp	Bis(η^5 -cyclopentadienyl)
CPE	constant phase element
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differenzialkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium
Et	Ethyl
EtViIm	3-Ethyl-1-vinylimidazolium
FAP	Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat
Fs	Fluorosulfonyl
FT-IR	FOURIER-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
IL	ionische Flüssigkeit (engl. <i>ionic liquid</i>)
Im	Imidazolium
Kryptand 222	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8,8,8]hexacosan
Me	Methyl
MeVbIm	3-Methyl-1-(4-vinylbenzyl)imidazolium
Nf	Nonafluorbutylsulfonyl
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
OTf	Trifluormethansulfonat
PEO	Polyethylenoxid
Pf	Pentafluorethansulfonyl
Pfp	Pentafluorphenyl

Pyr _{1,4}	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
RE	Referenzelektrode
RT	Raumtemperatur
RTIL	ionische Flüssigkeit mit Schmelzpunkt unter RT (engl. <i>room temperature ionic liquid</i>)
SEI	solid electrolyte interphase
SEM	Rasterelektronenmikroskop (engl. <i>scanning electron microscope</i>)
SILP	supported ionic liquid phase
SILC	supported ionic liquid catalysis
STM	Rastertunnelmikroskop (engl. <i>scanning tunneling microscope</i>)
T _g	Glaspunkt (engl. <i>glass transition temperature</i>)
TGA	Thermogravimetrische Analyse (engl. <i>thermogravimetric analysis</i>)
T _m	Schmelzpunkt (engl. <i>melting temperature</i>)
TMPD	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,4-phenylendiamin
Tf	Trifluormethansulfonyl
Vb	Vinylbenzyl
Vi	Vinyl
Vp	Vinylphenethyl
VFT	Vogel-Fulcher-Tamman
WE	Arbeitselektrode (engl. <i>working electrode</i>)

Formelzeichen

σ_{DC}	Gleichstromionenleitfähigkeit
σ_0	temperaturabhängiger Materialparameter der VFT-Gleichung
A	präexponentieller Faktor in der Arrhenius-Gleichung
a	Sprungdistanz
$a(\text{Ag}^+)$	Aktivität der Silberionen
B	temperaturabhängiger Materialparameter der VFT-Gleichung
D	Diffusionskoeffizient
E	Elektrodenpotential
E _A	Aktivierungsenergie
E _A ^{Akt}	Aktivierungsenergie für Aktivierung aus Potentialmulden

E_A^{Mig}	Aktivierungsenergie für Migration der aktivierten Ionen
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
E^0	Standardreduktionspotential
e	Elementarladung
F	Faraday-Konstante
k_B	Boltzmann-Konstante
n	Stoffmenge
η	Viskosität
N_v	Anzahldichte
q	Ladung eines Ions
R	universelle Gas-Konstante
r	Radius
S_A^{Akt}	Aktivierungsentropie
T	Temperatur
T_0	Vogel-Temperatur
$\langle \tilde{R}^2(\infty) \rangle_{cr}$	Mittleres Verschiebungsquadrat
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ'	Realteil der komplexen Permittivität
ν	Messfrequenz
ν_0	„Rüttel“-Frequenz der Ionen in Potentialmulden
χ	Molenbruch
Z'	Realteil der komplexen Impedanz
Z''	Imaginärteil der komplexen Impedanz

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Motivation.....	1
2.	Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung.....	5
2.1.	Ionische Flüssigkeiten und Polyelektrolyte	5
2.1.1.	Ionische Flüssigkeiten	5
2.1.2.	Polymerisierte ionische Flüssigkeiten	7
2.2.	Lithiumsalze	12
2.3.	Referenzelektroden für elektrochemische Messungen in ionischen Flüssigkeiten.....	19
2.3.1.	Pseudoreferenzelektroden.....	19
2.3.2.	Interne Redoxstandards	25
2.3.3.	Spezielle Referenzelektroden zur Verwendung in ionischen Flüssigkeiten.....	27
2.4.	Elektrochemische Messzellen	31
3.	Zusammenfassung	34
4.	Summary	37
5.	Kumulativer Teil.....	39
5.1.	Polyelektrolyte auf Basis polymerisierbarer ionischer Flüssigkeiten.....	39
5.2.	Synthese neuer Lithiumsalze mit Pentafluorphenylamid-basierten Anionen und die Untersuchung ihrer thermischen und elektrochemischen Eigenschaften	49
5.3.	Entwicklung von elektrochemischen Mikromesszellen.....	57
5.4.	Entwicklung von Ag/Ag^+ Mikroreferenzelektroden für elektrochemische Messungen in ionischen Flüssigkeiten	61
6.	Ausblick.....	67
7.	Danksagung	69
8.	Akademischer Werdegang.....	70
9.	Publikationsliste.....	71
10.	Literatur	74

1. Einleitung und Motivation

Der technische Fortschritt und die zunehmende Mobilität der Bevölkerung gehen mit einem weiter steigenden Bedarf an Energie einher. Aus ökologischen Gesichtspunkten gewinnt die Nutzung regenerativer Energieträger, wie Sonnenenergie, Wasser- und Windkraft, zunehmend an Bedeutung. Hier stellt sich allerdings das Problem der teilweise starken zeitlichen Schwankungen bezüglich der Verfügbarkeit dieser Energiequellen, welche durch geeignete Energiespeichersysteme kompensiert werden müssen. Außerdem ist ein flächendeckender Ausbau der Elektromobilität ohne hochkapazitive, sichere und preisgünstige Energiespeicher kaum vorstellbar. Lithium-basierte Batterien gehören heute zu den leistungsfähigsten kommerziell eingesetzten elektrochemischen Speichersystemen. [1,2,3,4,5,6,7]

In Deutschland wird der Begriff „Batterie“ eigentlich für Primärelemente oder Zusammenschaltungen von Sekundärelementen verwendet [8], international hat sich dieser Begriff aber auch für einzelne Sekundärelemente durchgesetzt, sodass im Folgenden vereinfacht immer von Batterien gesprochen wird.

Lithium ist besonders gut zur Verwendung in Batterien geeignet, da es eine kleine Ordnungszahl, also eine niedrige Atommasse, mit einer hohen Zellspannung vereint. Die Zellspannung hängt von den verwendeten Anoden- und Kathodenmaterialien ab, liegt jedoch deutlich über derjenigen von Blei- oder Nickelbatterien. Die Folge davon ist eine im Vergleich zu diesen Batterietypen deutlich höhere Energiedichte. Diese hohe Energiedichte ist aber gleichzeitig das Hauptproblem von Lithium-Ionen-Batterien, da beispielsweise ein Kurzschluss fatale Folgen haben kann. Eine Vielzahl von Neu- und Weiterentwicklungen im Bereich der Anoden-, Kathoden- sowie Elektrolytmaterialien wurden bereits vorgestellt, aber es bedarf weiterer Verbesserungen, um das angestrebte Sicherheitsniveau von Nickel-Metallhydrid-Zellen zu erreichen.

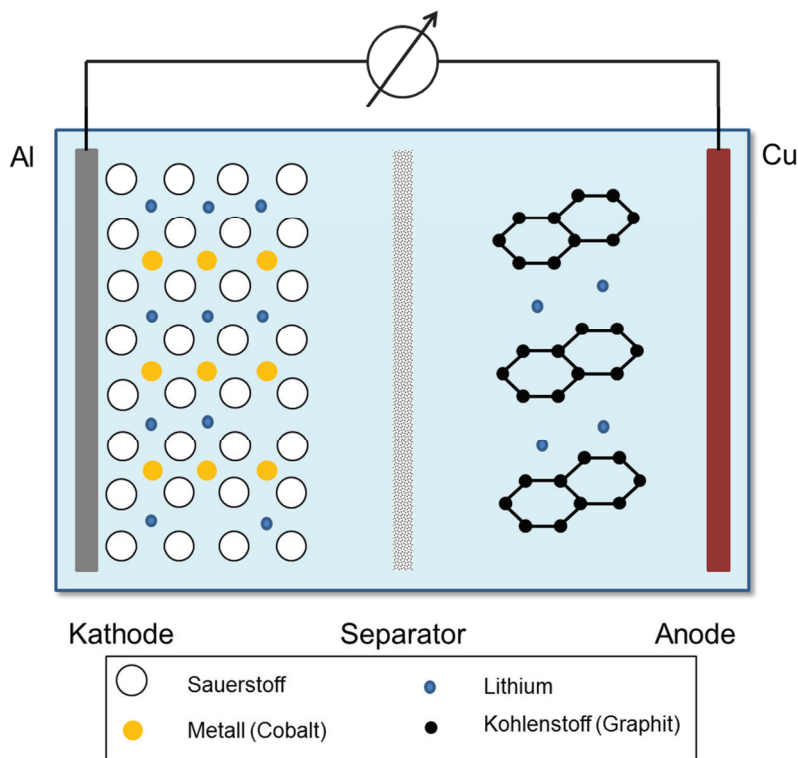
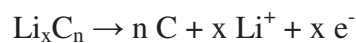


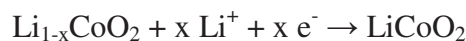
Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie mit Graphit-Anode und LiCoO₂ Kathode.

In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie dargestellt. Abgebildet ist das heute immer noch am weitesten verbreitete System bestehend aus Graphit-Anode, Elektrolytmaterial aus organischem Lösungsmittel mit Lithium-Hexafluorophosphat, einem porösen Separator, sowie Lithium-Cobaltdioxid Kathode. Folgende Reaktionen laufen an den Elektroden während des Entladeprozesses ab:

Negative Elektrode, Anode:



Positive Elektrode, Kathode:



Die Bezeichnungen der Elektroden (Anode und Kathode) beziehen sich bei Batterien auf den Entladeprozess, werden aber generalisiert verwendet.

Obwohl elementares Lithium die theoretisch höchste Kapazität bereitstellt, wird heute in den meisten Zellen Graphit als Anodenmaterial eingesetzt. Die dabei gebildete Interkalationsverbindung mit Lithium ist deutlich besser zu handhaben, da sowohl die

dendritische Abscheidung von Lithium als auch die Volumenänderung zwischen verschiedenen Ladezuständen deutlich geringer ausgeprägt ist. Bei den Kathodenmaterialien handelt es sich meistens um Lithiumoxometallate der Übergangsmetalle.

Die verwendeten Elektrolytmaterialien lassen sich in Abhängigkeit vom Aggregatzustand in Gruppen einteilen. So werden flüssige Lösungen von Lithiumsalzen in aprotischen organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen auf der einen Seite und Festelektrolyte auf der anderen eingesetzt. Mischungen beider Gruppen resultieren häufig in gelartigen Elektrolyten. Da elementares Lithium sehr reaktiv ist, werden hohe Anforderungen an die Elektrolyte gestellt. Flüssigelektrolyte bieten eine hohe Leitfähigkeit und damit hohe abrufbare Ströme, sind jedoch oft brennbar und stellen in Verbindung mit Lithium ein erhebliches Gefahrenpotential dar. Darüber hinaus ist bei Flüssigelektrolyten die Trennung von Anoden- und Kathodenraum notwendig, was meistens mit semipermeablen Separatoren aus Polyolefinen gelöst wird. Mit Festelektrolyten kann prinzipiell ein höheres Sicherheitsniveau erreicht werden, außerdem entfällt der Separator. Diese Vorteile gehen jedoch mit einer geringeren Leitfähigkeit des Elektrolyten und hohen Widerständen an den Elektroden|Elektrolyt-Grenzflächen einher.

Beim Einsatz von Lithium-Ionen-Batterien gibt es hauptsächlich zwei kritische Szenarien: Zum einen überhöhte mechanische oder thermische Belastung und zum anderen zu schnelle Lade- oder Entladevorgänge beziehungsweise Überladung. Bei Überhitzung kann es zu einer Reaktion des Elektrolyten sowohl mit dem Kathoden- als auch mit dem Anodenmaterial kommen. Durch mechanische Belastung kann der Separator geschädigt werden. Bei zu hohen Ladeströmen können die Li-Ionen nach ihrer Reduktion nicht mehr schnell genug zwischen die Graphitschichten des Anodenmaterials eingelagert werden, sodass Dendriten-Wachstum einsetzt. Diese Dendriten können den Separator erreichen und diesen ebenfalls schädigen, was einem Kurzschluss der Zelle gleichkommt. Die dabei auftretenden sehr hohen Kurzschlussströme sorgen in der Regel für eine Zerstörung der Zelle. Neben der Erforschung neuer Separatormaterialien, beispielsweise auf Keramikbasis, wird daher vor allem nach neuen, geeigneten Elektrolytmaterialien gesucht. Besonders im Hinblick auf Hochvolt-Lithium-Ionen-Systeme, Lithium-Schwefel oder Lithium-Luft Batterien werden elektrochemisch und thermisch sehr stabile Elektrolytmaterialien benötigt. Vielversprechende Kandidaten für diese Aufgabe stellen ionische Flüssigkeiten dar. [9] Aufgrund zahlreicher positiver physikalischer Eigenschaften werden ILs als Elektrolyt oder Elektrolyt-Additiv für die heute verwendeten Standard-Lithium-Ionen-Systeme diskutiert.

An diesem Punkt knüpft der erste Teil der vorliegenden Arbeit an. Hier werden polymerisierbare ionische Flüssigkeiten auf Imidazolium-Basis und daraus gebildete Polyelektrolyte systematisch elektrochemisch charakterisiert. Es werden Zusammenhänge zwischen der molekularen Struktur der Polyelektrolyte und den beobachteten Leitfähigkeitsmechanismen hergestellt. Außerdem werden Mischungen der Polyelektrolyte mit Lithiumsalzen und mit zugesetzten ionischen Flüssigkeiten als Weichmacher untersucht.

Im zweiten Teil der Arbeit werden neue, stabile Lithiumsalze auf Pentafluorphenylamid-Basis untersucht, die als Ersatz für die heutigen, teilweise hydrolyseempfindlichen Salze verwendet werden können. Diese neuen Salze werden sowohl im Festkörper als auch gelöst in Alkylcarbonaten impedanzspektroskopisch untersucht. Eine detaillierte Analyse der Ergebnisse der Festkörperuntersuchungen gibt Hinweise auf die Koordinationsverhältnisse. Um ihre potentielle Eignung für Elektrolytmaterialien zu unterstreichen, werden außerdem die Hydrolyseempfindlichkeit und die thermische und elektrochemische Stabilität bestimmt.

Zur Durchführung der meisten in dieser Arbeit vorgestellten elektrochemischen Messungen werden spezielle Mikro-Messzellen und Mikro-Referenzelektroden verwendet. Diese Eigenentwicklungen werden im dritten Teil dargestellt. Aufgrund der nur in kleinen Mengen vorliegenden Proben und der Notwendigkeit einer präzisen Temperaturregelung wird ein System auf Basis eines Peltier-Elements mit computergesteuertem Temperaturregler vorgestellt. Um auch bei einem Probenvolumen von 20 μL noch unter Potentialkontrolle arbeiten zu können, werden Referenzelektroden auf Kapillar-Basis eingesetzt.

2. Theoretischer Hintergrund und Stand der Forschung

2.1. Ionische Flüssigkeiten und Polyelektrolyte

2.1.1. Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ILs) bestehen, wie klassische anorganische Salze, ausschließlich aus positiv und negativ geladenen Ionen. Während klassische Salze typischerweise erst bei mehreren hundert Grad Celsius flüssig vorliegen, befindet sich der Schmelzpunkt von ionischen Flüssigkeiten per Definition unterhalb von 100 °C. [9] Diese Grenze zwischen Salzschnmelzen und ionischen Flüssigkeiten bei einer Schmelztemperatur von 100 °C erscheint auf den ersten Blick etwas willkürlich gesetzt. [10] Plausibel wird sie jedoch vor dem Hintergrund, dass konventionelle organische Lösungsmittel nur dann durch ionische Flüssigkeiten substituiert werden können, wenn beide im gleichen Temperaturbereich flüssig vorliegen. [11,12] Von besonderem Interesse ist daher die Synthese ionischer Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur flüssig sind (engl. *room temperature ionic liquids*, RTILs). Dies gelingt durch eine geschickte Kombination von Kationen und Anionen. [9] Weil die Eigenschaften wie Mischbarkeit mit Wasser oder organischen Lösungsmitteln, Polarität, Viskosität und Dichte leicht durch unterschiedliche Kombination von Kation und Anion beeinflusst werden können, werden ionische Flüssigkeiten auch als Designer-Solvens bezeichnet. Es ist theoretisch möglich, durch solche Kombinationen über binäre und ternäre Mischungen etwa 10^{18} RTILs darzustellen. [13] Es handelt sich bei den Kationen in aller Regel um große organische Molekülonen, wie Imidazolium-, Pyridinium- oder Ammoniumionen. Bei den Anionen sind, neben den Halogeniden Chlorid und Bromid, Tetrafluoroborat (BF_4^-), Hexafluorophosphat (PF_6^-), Trifluormethansulfonat (Tf^-) und vor allem Bis(trifluormethansulfonyl)imid $\text{N}(\text{Tf})_2^-$ sehr verbreitet. Das große Interesse an diesen Substanzen liegt in ihren außergewöhnlichen Eigenschaften begründet. Der Dampfdruck ist im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln extrem niedrig, sodass ILs praktisch nicht flüchtig sind und sich daher als umweltfreundlicher Ersatz für leichtflüchtige organische Lösungsmittel beispielsweise in industriellen Syntheseprozessen eignen. Anstatt das komplette Lösungsmittel nach einer Reaktion zu entfernen, werden lediglich die Produkte aus der ionischen Flüssigkeit herausdestilliert. Ein weiterer wichtiger Aspekt liegt in der Handhabungssicherheit, denn RTILs sind bis auf wenige Ausnahmen [14] weder entflammbar, noch bilden sie explosive Gemische mit Luft.

Im Gegensatz zu sauerstoffhaltigen, polaren organischen Lösungsmitteln sind sie schwächer koordinierend, [15] chemisch relativ inert und für viele Spezialanwendungen in der Katalyse

interessant. [16] In der Elektrochemie stoßen sie auf besonders großes Interesse, da sie gute Ionenleiter sind und eine hohe elektrochemische Stabilität zeigen, also erst bei stark positiven oder negativen Potentialen oxidiert bzw. reduziert werden. Sie eignen sich daher besonders als Elektrolytmaterialien, z. B. für Batterieanwendungen oder auch für die Metallabscheidung. [17,18]

Die Geschichte der ionischen Flüssigkeiten ist mittlerweile fast 100 Jahre alt. Waldens 1914 publizierte Entdeckung, dass das von ihm synthetisierte Ethylammoniumnitrat einen Schmelzpunkt von nur 13-14 °C aufweist, wird heute als der Beginn der Entwicklung von ionischen Flüssigkeiten angesehen: [19] *„Der Verfasser teilt seine Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit [...] einiger organischer Ammoniumsalze im geschmolzenen Zustand mit. Gewählt wurden wasserfreie Salze, welche bei relativ niedrigen Temperaturen bis etwa 100 °C schmelzen. Diese niedrigen Schmelztemperaturen [...] boten die Möglichkeit dar, mit Hilfe der für gewöhnliche Temperaturen gebräuchlichen Methoden und Apparaturen alle Messungen durchzuführen.“*

Damals wurde dieser Eigenschaft aber wenig Interesse beigemessen, und so verging einige Zeit, ehe mit der Gruppe der Chloraluminat um 1948 von Hurley eine neue Familie der ionischen Flüssigkeiten beschrieben wurde. [20,21] Vor allem im Zeitraum von den 1970er Jahren bis in die späten 80er stellten diese die wichtigste Verbindungsklasse auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten dar. In dieser Zeit wurden auch die ersten Anwendungsmöglichkeiten beschrieben, die sich hauptsächlich auf das Gebiet der Elektrochemie konzentrierten. So wurden sie als Ersatz für die LiCl-KCl Schmelzen in Hochtemperaturbatterien in Betracht gezogen, ebenso dienten sie in der elektrochemischen Forschung der Untersuchung von elektrolytischen Abscheidungsprozessen. [22,23]

Die Verwendung der ILs auf Basis von Chloraluminaten brachte jedoch wesentliche Nachteile mit sich. Zum einen zeigt die Lewis-Säure Aluminiumchlorid eine hohe Reaktivität, zum anderen weisen die Chloraluminat unter den anorganischen Salzen zwar sehr niedrige Schmelzpunkte (um 175 °C) auf, diese liegen aber für viele Anwendungen noch zu hoch. Dazu kamen noch zwei weitere Nachteile, die zu dieser Zeit aber noch nicht so leicht zu lösen waren. So sind alle diese Niedertemperatur-Salzschnmelzen auf Chloraluminat-Basis hydrolyseempfindlich und besitzen relativ geringe Reduktionspotentiale.

In den 1970ern vereinfachte die Verwendung von Computern die Suche nach weiteren ILs. Nun war es Sustmann et al. möglich, durch computergestützte Simulationen die Eigenschaften

von ionischen Flüssigkeiten zu optimieren. [24] Nach zahlreichen Untersuchungen und Optimierungsschritten stellten Wilkes et al. 1982 schließlich zum ersten Mal ionische Flüssigkeiten auf Basis unsymmetrischer 1,3-Dialkylimidazolium-Kationen vor. [25] Diese wiesen wesentlich geringere Schmelzpunkte auf und waren elektrochemisch deutlich stabiler als die früheren Systeme. Ein Hauptproblem bestand aber weiterhin in der Hydrolyseempfindlichkeit, welche durch das Anion bedingt wurde. Dieses Problem wurde erst relativ spät gelöst, obwohl die Strategie dazu eigentlich simpel war. 1992 fanden Wilkes und Zaworotko eine ganze Reihe hydrolysestabiler ionischer Flüssigkeiten, indem sie mit Hilfe von Silbersalzen einen Anionenaustausch durchführten. [26] So wurde plötzlich eine ganze Palette von Anionen für ILs verfügbar wie NO_3^- , CH_3COO^- und SO_4^{2-} .

Die heute am meisten verbreiteten Anionen für ILs sind vor allem PF_6^- , sowie das 1984 von Foropoulos und DesMarteau eingeführte $\text{N}(\text{Tf})_2^-$. [63] Dieses Anion oder auch neuere Derivate, wie die von Linder und Sundermeyer synthetisierten Pentafluorphenyl-trifluormethyl-sulfonylimid und Pentafluorphenyl-nonafluorbutyl-sulfonylimid Anionen, [77] gelten als vielversprechende Kandidaten zur Synthese von sehr gut handhabbaren, thermisch sowie elektrochemisch stabilen ionischen Flüssigkeiten.

2.1.2. Polymerisierte ionische Flüssigkeiten

Polymerisierte ionische Flüssigkeiten (PILs) bezeichnen einen speziellen Typ von Polyelektrolyten. Es handelt sich dabei in der Regel um ionische Flüssigkeiten mit Vinylgruppen, die durch radikalische Initiierung polymerisiert wurden. Jede Repetiereinheit stellt dabei eine ionische Spezies dar, wobei die kationischen oder anionischen Zentren an den Seitenketten des entstandenen Polymers zu finden sind. Im Gegensatz zu den meistens bei Raumtemperatur flüssigen IL-Monomeren sind die resultierenden Polymere in der Regel feste Substanzen. Die Glas temperatur solcher Verbindungen – falls sie beobachtbar ist – liegt deutlich unter der von herkömmlichen ionenleitenden Gläsern. [27] PILs haben mittlerweile großes Interesse auf dem Gebiet der Polymerchemie und der Materialwissenschaften geweckt. Zum einen aus dem Grund, dass viele der einzigartigen und interessanten Eigenschaften von ILs auf Polymere übertragen werden können und zum anderen, weil mit dieser Stoffklasse völlig neue Eigenschaften und Funktionen erzeugt werden können. Die Hauptvorteile in der Verwendung von PILs anstatt von ILs liegen in der besseren mechanischen Stabilität, Prozessierbarkeit und Langlebigkeit sowie der besseren Kontrolle der räumlichen Verteilung der ionischen Gruppen. [27,28,29,30,31] Die eigentliche Idee und somit die Entwicklung

solcher Polymere kann bis in die 1970er Jahre zurückverfolgt werden. Zunächst wurden Vinylpyridinium- und Vinylimidazolium-Salze untersucht. [32] Hier lag der Fokus allerdings auf der Verwendung als oberflächenaktiver Substanz in Form von Tensiden oder als stationäre Phase in der Ionenchromatographie. Das Konzept der stationären ionischen Phase wurde vor etwa 10 Jahren in der heterogenen Katalyse wieder aufgegriffen. Das SILP (supported ionic liquid phase) oder SILC (supported ionic liquid catalysis) genannte Verfahren wurde seitdem bei unterschiedlichsten Verfahren angewendet, die teilweise auch schon industriell eingesetzt werden. [33,34,35]

Eines der wichtigsten Anwendungsgebiete für PILs stellt jedoch die Elektrochemie dar, denn die ionische Leitfähigkeit ist eine grundlegende physikalische Eigenschaft dieser Materialien. Das Interesse besteht hauptsächlich in der Suche nach Ersatzmaterialien für die heute in Batterien immer noch fast ausschließlich verwendeten Flüssigelektrolyte auf Basis organischer Lösungsmittel mit ihren bekannten Nachteilen wie Brennbarkeit, Toxizität und Leckage. Darüber hinaus erlauben PILs die Herstellung spezieller ionenleitender Strukturen, wie dünne Filme, Fasern, Beschichtungen und teilweise sogar ganze Schaltungen. [36]

Eine der ersten Publikationen zur Darstellung isolierter Vinylimidazolium-Salze und der daraus resultierenden Polymere stammt von Salamone et al. [37] Nach dieser 1973 erschienenen Publikation wurden allerdings kaum weitere Ergebnisse aus diesem Gebiet veröffentlicht.

Das Interesse an Polyvinylimidazolium-Systemen wurde erst wieder geweckt, als Ohno und Ito 1998 solche Materialien für elektrochemische Anwendungen vorstellten, [38] das polykationische Poly(1-Ethyl-3-vinylimidazolium) bis(trifluormethansulfonyl)imid und das polyanionische Poly(Allyl-trifluormethansulfonyl)imid mit Lithium als Gegenion. Für das polykationische System wird die ionische Leitfähigkeit bei 30 °C in der Größenordnung von 10^{-7} S/cm angegeben, nach Zugabe äquimolarer Mengen $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ wird eine Zunahme der Leitfähigkeit um eine Größenordnung beobachtet. Allerdings wird gleichzeitig ein Anstieg der Glasübergangstemperatur um 28 °C von -75 °C auf -47 °C festgestellt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen deutlich niedrigeren, vier Größenordnungen geringeren Leitfähigkeitswerte für diesen Polyelektrolyten deuten darauf hin, dass in der Probe von Ohno et al. eventuell noch Lösungsmittelreste vorhanden waren. Messergebnisse von Paillard et al. ergaben ebenfalls einen um vier Größenordnungen geringeren Wert. [39] Das von Ohno et al.

vorgestellte polyanionische System lag hinsichtlich der Ionenleitung noch deutlich unterhalb des Polykations. Daher wurde dieses in der Folge nicht weiter untersucht.

Im Jahr 2001 veröffentlichten Yoshizawa und Ohno dann weiterführende Arbeiten. [40] Um den bei Vinylimidazolium-Derivaten festgestellten Leitfähigkeitsabfall nach der Polymerisation abzumildern, bedienten sie sich der im Polyethylenoxid bewährten Ether-Strukturmotive und kombinierten diese mit Imidazolium-Kationen. So entstanden verschiedene Polymere mit polyolefinischer Hauptkette und über Ethylen- beziehungsweise Ethylenoxid-Abstandshalter angebundene Imidazolium-Seitenketten. Gegenion war auch hier wieder in allen Fällen $N(Tf)_2$. Interessante Resultate lieferte die Variation der Länge der verwendeten Abstandshalter. Je flexibler die ionische Seitenkette, das heißt je länger der Abstandshalter, desto höher war die Leitfähigkeit der untersuchten Materialien. Auch bei der Art der Abstandshalter zeigten sich Unterschiede. Die Ethylenoxid-Variante lieferte eine geringere Ionenmobilität, da hier die Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen der Ethergruppen und den Lithium-Kationen relativ stark ausgeprägt sind. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Arbeiten wurde hier nach Zugabe von $LiN(Tf)_2$ zu den Polyelektrolyten eine sinkende Ionenleitfähigkeit mit zunehmender Salzkonzentration beobachtet. Dieses Verhalten kann durch die zunehmenden Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den ionischen Zentren der Polymere und des zugegebenen Salzes erklärt werden, welche zu einer erhöhten Viskosität und damit zu einer niedrigeren Leitfähigkeit führen.

Das Konzept der Inkorporation von flexiblen Seitenketten in die Polyelektrolyte wurde von Yoshizawa et al. weiterverfolgt. [41] In einer 2002 veröffentlichten Arbeit wurden Polyzwitterionen mit Sulfonat- als auch Imidazolium-Einheiten synthetisiert. Dabei wurden als Monomervorläufer einmal Natriumvinylsulfat und einmal Kaliumsulfopropylacrylat eingesetzt. Somit konnte hier auch eine Variation der Länge der Seitenkette mit den anionischen Zentren erreicht werden. Die ionische Leitfähigkeit des Polyzwitterions mit den kurzkettingen Sulfonatgruppen wird bei 50 °C mit 10^{-9} S/cm angegeben. Eine messbare Leitfähigkeit ohne Zugabe mobiler Ionen kann nur durch Verunreinigungen zustande gekommen sein. Die Leitfähigkeit kann durch Zugabe äquimolarer Mengen $LiN(Tf)_2$ auf 10^{-7} S/cm gesteigert werden. Die Variante mit dem Sulfopropylacrylat-Abstandshalter liefert bei gleicher Temperatur dagegen Werte um 10^{-5} S/cm. Bei der Verwendung von Polyzwitterionen, die ohne Salzzugabe praktisch keine über längere Distanzen mobilen Ionen aufweisen, ist eine Zunahme der ionischen Leitfähigkeit nach Zugabe eines Lithiumsalzes logisch und nachvollziehbar.

In einer 2004 erschienenen Studie von Ohno et al. wurden schließlich beide Konzepte der vorangegangenen Synthesen kombiniert. [42] Dabei wurden sowohl Imidazolium- als auch Sulfonat-Gruppen mit Ethylenoxid-Abstandshaltern an die Polymerhauptkette angebunden. Hier konnte gezeigt werden, dass mit zunehmender Länge der Ethylenoxid-Einheiten die Leitfähigkeit bis in die Größenordnung von 10^{-5} S/cm bei 30 °C gesteigert werden konnte. Diese Werte wurden bei der Verwendung von acht Ethylenoxid-Zwischeneinheiten gemessen. Allerdings liegen die Werte für die Ionenleitfähigkeit von Standard-Polyethylenoxid mit verschiedenen Lithiumsalzen in der Regel auch bei 10^{-5} S/cm bei 30 °C. [43] Bei einem derart hohen Anteil an Ethylenoxid-Einheiten kann das vorliegende Polyelektrolytmaterial auch schon fast als Polyethylenoxid mit einigen zugesetzten Imidazolium-Ionen und Lithiumsalz betrachtet werden. Bei reinen Polyethylenoxid Systemen wurde durch intensive Forschungsarbeit unter anderem von Watanabe et al. herausgefunden, dass die Leitfähigkeit nicht durch die in diesem Material häufig auftretenden kristallinen Domänen bestimmt wird, sondern fast ausschließlich durch die amorphen Bereiche. [44] Aufgrund dieser Feststellung wurden stark verzweigte Polyethylenoxid-Derivate mit kurzen Seitenketten entwickelt, bei denen die Kristallisation völlig verhindert wird. Diese „integrierten Weichmacher“ tragen dazu bei, dass bei solchen Materialien im besten Fall 10^{-4} S/cm bei 30 °C erreicht werden können.

Um einen der größten Vorteile der Polyelektrolyte – ihre mechanische Stabilität und filmbildenden Eigenschaften – besser nutzen zu können, setzten Washiro et al. den oben beschriebenen Polyelektrolyten kleine Mengen (0,5 mol%) an quervernetzenden Substanzen mit zwei Vinylgruppen zu. [45] Es handelte sich dabei beispielsweise um Tetra(ethylenglykol)diacrylat. Die erhaltenen Filme sind flexibel, transparent und zeigen eine hohe Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-4} S/cm bei 30 °C. In diesem Fall waren die $N(Tf)_2$ - Gegenionen die einzigen mobilen Ladungsträger, Lithiumsalze wurden keine hinzugefügt.

Weitere quervernetzte Systeme wurden 2005 von Nakajima und Ohno vorgestellt. [46] Dabei wurden vor allem die Vernetzungsreagenzien variiert, wobei auch die schon zuvor ebenfalls von Ohno et al. vorgestellten dikationischen Verbindungen mit zwei benachbarten Imidazoliumeinheiten zum Einsatz kamen. [47,48] Bezüglich der Leitfähigkeit ergaben sich keine besonderen Vorteile gegenüber den vernetzten Materialien ohne Dikationen, allerdings konnte die thermische Stabilität mit Dikationen bis auf 400 °C erhöht werden. Solche Dikationen bilden mit $N(Tf)_2$ Anionen ebenfalls ionische Flüssigkeiten, die später von

Pitawala und Matic et al. intensiver auf ihre physikochemischen Eigenschaften hin untersucht wurden. [49]

Basierend auf den Pionierarbeiten der Gruppe um Ohno wurden vor allem die Imidazolium-basierten Polyelektrolytsysteme für unterschiedliche Anwendungen eingesetzt. Marcilla et al. synthetisierten beispielsweise ebenfalls Poly(1-Ethyl-3-vinyl-imidazolium) N(Tf)₂ und untersuchten die temperaturabhängige Ionenleitfähigkeit sowohl in Reinsubstanz als auch in Mischungen mit der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium N(Tf)₂. [50] In dieser Arbeit werden allerdings noch höhere Werte für die Ionenleitfähigkeit des reinen Polyelektrolyten bei Raumtemperatur angegeben als bei Ohno et al. [38], nämlich in der Größenordnung von 10⁻⁵ S/cm bei 30 °C. Dieser hohe Wert ist mit großer Wahrscheinlichkeit entweder auf im Material verbliebenes Restmonomer, Lösungsmittel, Wasser oder Halogenidverunreinigungen aus der Synthese zurückzuführen. Die angewendete Synthesestrategie sieht vor, zunächst das Polykation mit Halogenid-Anionen herzustellen, und dann in einem zweiten Schritt über eine Anionenmetathese die N(Tf)₂-Ionen einzuführen. [51] Ein solcher Schritt ist bei Polymeren aber naturgemäß schwieriger vollständig durchzuführen als bei den Monomeren. Davon abgesehen, zeigen die Autoren aber ein interessantes Anwendungsgebiet für einen solchen Polyelektrolyten auf, indem sie ihn in einem komplett aus Kunststoffen bestehenden elektrochromen System einsetzen.

Eine Studie, die sich sowohl mit der verbesserten Synthese als auch mit vielfältigen Analysemethoden von polymerisierten ionischen Flüssigkeiten beschäftigt, wurde von Vygodskii et al. veröffentlicht. [52] Hier wurden zunächst die Vinylmonomere mit N(Tf)₂ Anionen hergestellt, daher waren nach der Polymerisation keine weiteren Syntheseschritte mehr notwendig. Außerdem wurde die Leitfähigkeit der Materialien bei 20 °C bestimmt. Für Poly(1-Ethyl-3-vinylimidazolium) N(Tf)₂ wurde ein Wert in der Größenordnung von 10⁻¹⁰ S/cm gefunden. Die Autoren bestimmten diesen zwar nicht durch Anpassung eines Äquivalentschaltkreises an ein frequenzabhängiges Impedanzspektrum, sondern durch Messungen bei mehreren einzelnen Frequenzen, die erhaltenen Größenordnungen stimmen aber recht gut mit den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Werten überein.

Die elektrochemische Charakterisierung von in der Festphasenkatalyse, beispielsweise im oben erwähnten SILP-Prozess, und in der Ionenchromatographie verwendeten Polyelektrolyten wurde von Garcia-Bernabé et al. durchgeführt. Es handelte sich dabei um Polystyrolerivate, die mit Imidazolium-Einheiten funktionalisiert wurden. [53,54] Es wurden

allerdings keine linearen Polymere, sondern ausschließlich hoch vernetzte Materialien hergestellt, die eine entsprechend niedrige Leitfähigkeit aufwiesen. Diese lag im Bereich von 10^{-11} S/cm bei 38 °C. Interessanterweise wurde von den Autoren festgestellt, dass das untersuchte Polymer Poly(3-Methyl-1-(4-vinylbenzyl)imidazolium)N(Tf)₂-co-Divinylbenzol sowohl oberhalb als auch unterhalb der Glasübergangstemperatur von 40 °C Arrheniusverhalten bezüglich der Ionenleitfähigkeit zeigt. Dies bedeutet, dass die Ionenbewegung in dem Material von der Kettensegmentbewegung entkoppelt ist. Diese Beobachtung deckt sich mit den in der vorliegenden Arbeit ebenfalls untersuchten, strukturell ähnlichen Polyelektrolyten auf Styrolbasis.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Gruppe um Ohno, und darauf aufbauend eine ganze Reihe weiterer Gruppen, ein ganzes Portfolio neuer und materialwissenschaftlich sehr interessanter IL-basierter Polyelektrolyte entwickelt hat. Es wurden allerdings in vielen Fällen lediglich Übersichts- und Machbarkeitsstudien durchgeführt, das heißt die Materialien wurden einer Standard-Analyseroutine unterzogen und nicht tiefergehend und systematisch untersucht. An dieser Stelle setzt der erste Teil der vorliegenden Arbeit an. In Kapitel 5.1 werden unter anderem detaillierte Untersuchungen der Ionenleitungsmechanismen von Imidazolium-basierten polymerisierten ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Flexibilität und der Länge der ionischen Seitenketten vorgestellt.

2.2. Lithiumsalze

Als Bestandteil von Batterieelektrolyten spielt das verwendete Lithiumsalz eine entscheidende Rolle. [55] Dabei ergeben sich verschiedene Anforderungen: Das Salz sollte sich komplett in nicht-wässrigen dipolar aprotischen Lösungsmitteln oder ionischen Flüssigkeiten lösen und dabei vollständig dissoziieren. Im Speziellen werden hohe Überföhrungszahlen für Lithium-Kationen benötigt. Bei den Anionen werden Stabilität gegenüber Oxidation, gegenüber den restlichen Elektrolytbestandteilen und gegenüber den anderen Komponenten des elektrochemischen Energiespeichers, insbesondere gegenüber den metallenen Elektroden substraten, verlangt. In den meisten heute kommerziell erhältlichen Lithium-Ionen-Batterien wird Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆) eingesetzt. Der fast unüberschaubaren Anzahl an Elektrolyt-Formulierungen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln, sowie etlichen Additiven, stehen nur wenige verwendete Salze gegenüber. Einen sehr ausführlichen Überblick über verschiedenste Aspekte von Elektrolyten für Lithium-Ionen-Batterien gibt Xu.

[55] Aufgrund des kleinen Radius des Lithium-Ions lösen sich Lithiumhalide, insbesondere Lithiumchlorid und Lithiumfluorid, schlecht in schwach polaren Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante. Ursache dafür ist die hohe Gitterenergie dieser Salze. Der Austausch der harten Lewis-Basen F^- oder Cl^- durch weiche Anionen wie Br^- und I^- würde zwar die Löslichkeit verbessern, dies ginge aber zu Lasten der anodischen Stabilität. Die weichen Lewis-Basen Br^- und I^- lassen sich nämlich schon bei Potentialen deutlich unterhalb von 4 V gegen Li/Li^+ an gängigen Kathodenmaterialien oxidieren.

Den meisten heute verwendeten Lithiumsalzen für Batterieanwendungen ist daher gemein, dass sie ein schwach koordinierendes Anion enthalten, dessen negative Ladung möglichst stark delokalisiert ist. Viele dieser Vertreter können auch als ein Komplex aus einem einfachen anionischen Kern mit einer stabilisierenden Lewis-Säure angesehen werden. [55] Neben dem weit verbreiteten Hexafluorophosphat, das als ein Komplex aus F^- und der Lewis-Säure PF_5 aufgefasst werden kann, sind Perchlorat (ClO_4^-), Hexafluoroarsenat (AsF_6^-), Tetrafluoroborat (BF_4^-), Trifluormethansulfonat (Tf^-) und die Klasse der perfluorierten Sulfonylimide typische Anionen in Lithiumsalzen für Batterieelektrolyte. Auffällig ist in dieser Reihe, dass alle Vertreter, bis auf das Perchlorat, einen hohen Fluoranteil besitzen. Nur durch den starken $-I$ - Effekt des Fluors und der damit verbunden Ladungsdelokalisation kann eine ausreichende elektrochemische Stabilität gewährleistet werden. Im Folgenden werden dem am weitesten verbreiteten Lithiumhexafluorophosphat die vor allem in den letzten Jahren stärker in den Fokus der Forschung gerückten Sulfonylimid-Derivate gegenübergestellt.

Lithiumhexafluorophosphat

In der großen Mehrheit der aktuellen Batteriesysteme kommt $LiPF_6$ zum Einsatz. Obwohl es im Einzelnen keine besonders herausragenden Eigenschaften im Vergleich zu den oben erwähnten Lithiumsalzen besitzt, ist es die Kombination aus einer ausreichend guten Löslichkeit in Alkylcarbonaten, einer guten Leitfähigkeit dieser Lösungen und einer für Lithium-Ionen-Systeme genügenden elektrochemischen Stabilität, die zur Markteinführung von $LiPF_6$ geführt hat. [56] Vorgeschlagen zur Verwendung in Elektrolyten wurde es bereits in den 1960er Jahren [57]. Die chemische Stabilität bereitete jedoch von Beginn an Probleme. Es zeigte sich schnell, dass $LiPF_6$ sowohl thermisch als auch hydrolytisch nicht sehr stabil ist. Schon bei Raumtemperatur existiert ein Gleichgewicht zwischen $LiPF_6$ und LiF . [58,59]

The image displays three chemical reaction schemes related to the synthesis of phosphonates.

Top Scheme: Dimethyl carbonate (DMC) reacts with LiPF_6 under heat (Δ) to produce CO_2 and methyl fluoride (CH_3F).

Middle Scheme: LiPF_6 dissociates into LiF and PF_5 . PF_5 reacts with H_2O to form 2HF and $\text{F}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2$. $\text{F}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ reacts with DMC to form CH_3F and a phosphonate intermediate, which then loses CO_2 to yield dimethyl phosphonate.

Bottom Scheme: LiPF_6 dissociates into LiF and PF_5 . PF_5 reacts with H_2O to form 2HF and $\text{F}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2$. $\text{F}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ reacts with ethylene carbonate (EC) to form a phosphonate intermediate, which then loses CO_2 to yield diethyl phosphonate.

Bottom Left Scheme: LiPF_6 dissociates into LiF and PF_5 . PF_5 reacts with $\text{Li}^+ \text{OR}^-$ to form $\text{F}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2$, LiF , and RF .

Bottom Right Scheme: DMC reacts with OMe Li^+ to form a lithium carboxylate intermediate, which then loses CO_2 to yield MeOLi .

Abbildung 2: Verschiedene Reaktionspfade der Zersetzung von LiPF_6 -basierten organischen Batterielektrolyten.

Schon bei der Anwesenheit von Spuren von Wasser beginnt ein Hydrolyseprozess, der in der Spaltung der Phosphor-Fluor Bindungen und in der Freisetzung von Fluorwasserstoff endet. [60]

Im Gegensatz zum reinen Salz ist die thermische Stabilität der auf LiPF_6 und Alkylcarbonaten basierenden Batterieelektrolyte stark begrenzt. Ab etwa 60°C beginnt eine thermische Zersetzung. Besonders unter den unkontrollierbaren Bedingungen eines Kurzschlusses mit anschließender thermischer Zerstörung der Batteriezelle findet eine Freisetzung von LiF , HF und anderen giftigen Substanzen statt [61,62].

Im Innern einer Batteriezelle, die innerhalb ihrer Spezifikationen betrieben wird, können kleine Mengen HF aber auch nützlich sein, beispielsweise um die häufig auf Kathodenseite verwendete Aluminiumfolie durch Bildung von AlF_3 zu passivieren und damit vor Korrosion zu schützen.

Perfluorierte Sulfonylimide

Der wichtigste Vertreter dieser Klasse von Anionen wurde 1984 von Foropoulos und DesMarteau vorgestellt. [63] Das Bis(trifluormethansulfonyl)imid ($\text{N}(\text{Tf})_2$) Anion besitzt zwei sehr stark elektronenziehende Gruppen am zentralen Stickstoffatom. Durch die Konjugation zwischen diesen Gruppen und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff ist die negative Ladung über das gesamte Anion delokalisiert. (Abbildung 3)

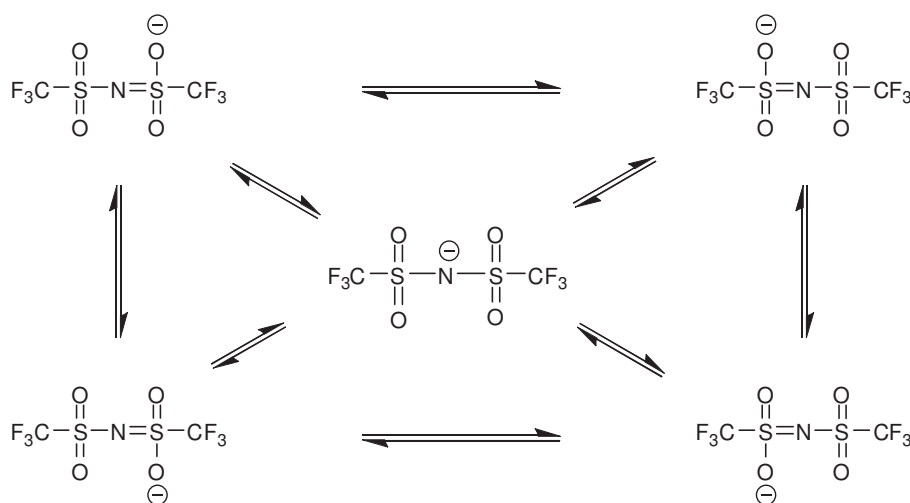


Abbildung 3: Resonanzstabilisierung des Bis(trifluormethansulfonyl)imid-Anions.

Diese Delokalisation macht das $\text{N}(\text{Tf})_2^-$ zu einem äußerst schwach koordinierenden Anion. Im Gegenzug muss die korrespondierende Säure sehr stark sein. Im vorliegenden Fall entspricht ihre Säurestärke etwa der von Schwefelsäure in nicht-wässriger Umgebung. [63] Aufgrund der guten Löslichkeit des entsprechenden Lithiumsalzes in organischen Materialien wurde es rasch in Kombination mit Polyethylenoxid in Polymerelektrolyten eingesetzt. [64] Mit der kommerziellen Verfügbarkeit in den 1990er Jahren wurden intensive Untersuchungen zum Verhalten in organischen Medien, [65,66] in Lithium- und Lithium-Ionen-Batterien sowie in Superkondensatoren durchgeführt. [67,68] $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ ist thermisch hoch belastbar, im Festkörper über 300 °C [69], aber auch in Lösung deutlich temperaturstabiler als beispielsweise LiPF_6 . Außerdem beträgt das elektrochemische Stabilitätsfenster 4,9 V, [69] was ausreichend für eine Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien ist. Trotz aller Vorteile hat sich $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ bisher nicht in der Anwendung durchgesetzt. Ein Grund ist das immer noch deutlich höhere Preisniveau. Das hauptsächliche Hindernis besteht aber in der anodischen Auflösung von Aluminium. [60,70,71] $\text{N}(\text{Tf})_2$ -basierte Elektrolyte greifen das nicht nur in der Kathode, sondern häufig auch im Gehäuse verbaute Aluminium an. Neben der Erforschung von korrosionsinhibierenden Additiven für solche Elektrolyte wurden auch Anstrengungen unternommen, um die Struktur der Sulfonylimid-Anionen so zu verändern, dass sie kompatibel zu den heutigen Bestandteilen von Batteriezellen werden.

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass der in der Literatur verallgemeinernd gebrauchte Begriff „Korrosion“ eigentlich in zwei unterschiedliche Sachverhalte unterschieden werden sollte. [72] Der Begriff „Korrosion“ beschreibt die spontane Reaktion eines Metalles mit seiner Umgebung. Im Fall von Batterieelektrolyten bedeutet dies, dass die Reaktion des Aluminiums mit dem Batterieelektrolyten durch den Übergang in einen thermodynamisch stabileren Zustand begünstigt wird. Korrosion ist ein Prozess, der die oxidative Auflösung eines Metalls mit einer Reduktionsreaktion verbindet. Dies spielt sich lokal und ohne Anlegen eines äußeren Potentials ab. Wenn Aluminium lediglich in einen $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ -haltigen Elektrolyten eingetaucht wird, findet keine Korrosion statt. Erst bei Anlegen eines äußeren Potentials über einen kritischen Wert werden Auflösungserscheinungen beobachtet. Dieser Prozess wird daher auch als „anodische Auflösung“ von Aluminium bezeichnet. In Batteriezellen können allgemein beide Formen der oxidativen Aluminiumzersetzung eine Rolle spielen, aus diesem Grund wird im Folgenden nur von „Korrosion“ gesprochen.

Krause et al. führten chronoamperometrische Messungen an frisch poliertem Aluminium durch, um die Korrosionsbeständigkeit zu testen. Sie verlängerten die fluorierten Seitenketten

des Anions und untersuchten das erhaltene Lithium-Bis(pentafluorethansulfonyl)imid ($\text{N}(\text{PF}_2)_2$). [71] Die Elektrolyte bestanden aus Lösungen der untersuchten Salze (1 mol/L) in Propylencarbonat. Die Autoren stellen fest, dass bei Elektrodenpotentialen von 4,2 V gegen Li/Li^+ nach einer Stunde noch eine Korrosionsstromdichte von $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ zu messen ist, wenn $\text{LiN}(\text{PF}_2)_2$ verwendet wird. Für LiPF_6 werden sehr ähnliche Resultate erzielt. Im Gegensatz dazu wird für $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ unter gleichen Bedingungen eine Stromdichte von $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ gemessen, im Fall von LiTf verdoppelt sich dieser Wert noch einmal auf $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Damit bewirkt ein Austausch der Tf- mit Pf-Gruppen eine Absenkung des Korrosionsstromes um vier Größenordnungen.

Darüber hinaus wurde untersucht, bis zu welchen Potentialen sich durch lokale Auflösung entstandene Löcher in der Aluminiumoberfläche selbst wieder passivieren. Durch zykelvoltammetrische Messungen stellte sich heraus, dass diese Grenze von 3,5 V auf 4,5 V gegen Li/Li^+ verschoben wird, wenn statt $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ das vorgestellte $\text{LiN}(\text{PF}_2)_2$ verwendet wird. Leitfähigkeitsmessungen der Elektrolyte bei Raumtemperatur ergaben eine geringfügig niedrigere Leitfähigkeit des neuen Salzes im Vergleich zum $\text{LiN}(\text{Tf})_2$. Dieser Befund kann durch die Volumenzunahme des Anions und der damit verbundenen Zunahme der Diffusionskoeffizienten erklärt werden. Die thermische Stabilität von $\text{LiN}(\text{PF}_2)_2$ wurde im Festkörper untersucht. Dabei konnten keine Zersetzungserscheinungen bis zu einer Temperatur von 350°C beobachtet werden.

Zum Schluss geben die Autoren Hinweise zum möglichen Mechanismus der Zersetzung von Aluminium in Kontakt mit fluorierten Sulfonylimiden bei anodischen Bedingungen. Es wird eine Korrelation zwischen dem Oxidationspotential und der Molmasse beziehungsweise des Volumens der Anionen festgestellt. Je größer das Anion, desto höher liegt das gemessene Oxidationspotential.

Die Autoren berichten von der Beobachtung von Spuren von S^{2-} an der Elektrodenoberfläche, was nur durch eine Zersetzung der Anionen [73], beispielsweise durch intermediär auftretendes Al^+ , bewirkt werden kann. [71] Nach Polarisierung der Aluminiumelektroden bei hohen Potentialen bildet sich diese reaktive Spezies und diffundiert oder migriert in die nahe Umgebung der Elektroden|Elektrolyt Grenzschicht. Dort reagiert sie entweder mit dem Lösungsmittel oder den Anionen. Die Reaktion mit den Sulfonylimid-Anionen ist bevorzugt, wenn die Dichte der auf der Oberfläche des passivierenden Films adsorbierten Anionen und deren Konzentration innerhalb des Films hoch ist. Beides wird durch kleinere Anionen

begünstigt. Die von den Autoren durchgeführten XPS-Messungen deuten außerdem darauf hin, dass sich poröse, relativ sauerstoff- und fluorreiche Schichten auf dem Aluminium ausbilden. Diese porösen Strukturen der Passivschicht könnten die Diffusion und Migration der reaktiven Al^+ Spezies fördern, im Gegensatz zu geschlossenen Filmen aus reinem AlF_3 .

Ähnliche Untersuchungen, allerdings mit dem Fokus auf dem asymmetrischen Lithium-trifluormethyl-nonafluorbutyl-sulfonylimid $\text{LiN}(\text{Tf})(\text{Nf})$ wurden von Kanamura et al. durchgeführt. [74] Hier wurde zunächst versucht, durch gezielte Zugabe von HF eine Passivschicht aus AlF_3 zu erzeugen, wie sie bei der Verwendung von LiPF_6 entsteht. Eine anschließende elektrochemische Untersuchung in Anwesenheit von LiTf und $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ resultierte jedoch ebenfalls in der Auflösung der Al-Anode. Erst die Verwendung des asymmetrischen und voluminösen $\text{LiN}(\text{Tf})(\text{Nf})$ führte zur Stabilisierung des Aluminiums in dem untersuchten Potentialbereich.

Über die physikochemischen Eigenschaften zweier weiterer Sulfonylimid-Varianten berichten Han et al. Es handelt sich dabei um das kompakte und symmetrische Lithium-bis(fluorosulfonyl)imid ($\text{LiN}(\text{Fs})_2$) [75] und das stark asymmetrische Lithium-fluorosulfonyl-nonafluorbutyl-sulfonylimid ($\text{LiN}(\text{Fs})(\text{Nf})$). [76] Ersteres erwies sich als Feststoff bis 200 °C stabil. Als Batterieelektrolyt gelöst in Alkylcarbonaten fanden die Autoren auch eine geringfügig höhere Leitfähigkeit im Vergleich zu LiPF_6 , ebenso wie eine deutlich verbesserte thermische Stabilität und Unempfindlichkeit gegenüber Hydrolyse. Die höhere Leitfähigkeit wird mit dem hohen Dissoziationsgrad begründet. Die Untersuchung der Aluminiumkorrosion ergab, dass bis 4,2 V gegen Li/Li^+ keine Auflösungserscheinungen zu beobachten sind. Ähnliche Resultate wurden für $\text{LiN}(\text{Fs})(\text{Nf})$ erhalten. Ebenso war in beiden Fällen die Kapazitätsabnahme in Li/LiCoO_2 und Graphit/ LiCoO_2 Batteriezellen über die ersten 50 Zyklen geringer als in einer Vergleichsmessung mit LiPF_6 . Die Tatsache, dass hier auch noch kleinere Anionen als das $\text{N}(\text{Tf})_2$ keine Probleme bezüglich der Aluminiumkorrosion bereiten, steht zumindest teilweise im Widerspruch zur Theorie von Krause et al. [71]. Han et al. konnten jedoch zeigen, dass zumindest im Fall von $\text{LiN}(\text{Fs})_2$ die Stabilität der schützenden Passivschicht des Aluminiums entscheidend von der Reinheit des Lithiumsalzes abhängt. Herstellungsbedingt finden sich immer Spuren von Chloriden in den Salzen, allerdings konnte eine gezielte Zugabe von 50 ppm Lithiumchlorid zu dem untersuchten hochreinen $\text{LiN}(\text{Fs})_2$ die häufig beobachteten Auflösungserscheinungen induzieren. [75]

Basierend auf der Erkenntnis, dass größere fluoridierte Gruppen in der Regel förderlich zur thermischen sowie elektrochemischen Stabilität beitragen und darüber hinaus die Kompatibilität gegenüber den Hauptbestandteilen von Batteriezellen steigern, entwickelten Linder und Sundermeyer neue Lithiumsalze auf Basis von Pentafluorphenyl-perfluoralkyl-sulfonylimiden. [77,78] Die elektrochemischen, thermischen und die Hydrolyseeigenschaften wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht. [69] Die detaillierten Ergebnisse sind in Kapitel 5.2 dargestellt.

2.3. Referenzelektroden für elektrochemische Messungen in ionischen Flüssigkeiten

2.3.1. Pseudoreferenzelektroden

Um möglichst genaue und reproduzierbare elektrochemische Messungen durchführen zu können, ist der Einsatz von stabilen Referenzelektroden unverzichtbar. [79,80,81,82,83,86] Dieses in der Elektrochemie omnipräsente Problem manifestiert sich im Besonderen in der Charakterisierung ionischer Flüssigkeiten, da hier bisher nur relativ wenige Untersuchungen zu geeigneten Referenzsystemen vorliegen. [84] In den meisten Studien zu elektrochemischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten werden überwiegend Pseudoreferenzelektroden verwendet. Bei dieser einfachsten Art der Referenz wird eine Metallelektrode in Kontakt mit dem zu untersuchenden Elektrolyten gebracht. Die Potentiale solcher Pseudoreferenzelektroden gegen Standardreduktionspotentiale sind unbekannt, was dazu führt, dass die Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse und vor allem deren Reproduzierbarkeit nicht immer gewährleistet sind. Das hat zur Konsequenz, dass sich Potentialangaben zu elektrochemischen Prozessen, die in verschiedenen Forschergruppen untersucht wurden, nicht vergleichen lassen.

Die Verwendung von Pseudoreferenzelektroden bei Messungen an nicht-wässrigen Systemen ist eine Folge der Flüchtigkeit vieler Lösungsmittel. Mit flüchtigen Lösungsmitteln ist es sehr schwer, über längere Zeiträume konstante Konzentrationsverhältnisse in der Referenzelektrode aufrecht zu erhalten. Die Tatsache, dass insbesondere bei den Untersuchungen an ionischen Flüssigkeiten so häufig Pseudoreferenzelektroden eingesetzt werden, liegt in den kleinen zu untersuchenden Mengen begründet, die häufig weniger als einen Milliliter betragen. Hier stellt die Konstruktion des durch eine Membran oder Fritte abgegrenzten Elektrodenraums der Referenzelektrode und die Einbringung und Kontaktierung des Referenz-Redoxsystems eine Herausforderung dar.

In den meisten Veröffentlichungen, in denen Potentiale gegenüber Pseudoreferenzelektroden angegeben werden, beziehen sich diese auf Platin- Silber- oder Lithiumdrähte. Bei Platin- oder Silber-Pseudoreferenzelektroden wird das Potential vorwiegend von oxidischen Schichten oder anderen elektrochemisch aktiven Substanzen auf der Oberfläche der Metalle sowie durch Verunreinigungen der ionischen Flüssigkeiten selbst bestimmt. [85] Dabei sind weder die genaue Zusammensetzung dieser Redoxsysteme noch die Konzentrationen bekannt. [86] Die Lithium-Pseudoreferenzelektroden zersetzen Teile des Elektrolyten und bilden dann auf der Oberfläche eine mehr oder weniger stabile, Lithium-Ionen leitende Schicht (solid electrolyte interface, SEI) aus. [87,88,89] Dieser Vorgang wird entscheidend von der Elektrolytzusammensetzung beeinflusst. Eine Lithium-Pseudoreferenz ist daher eher als eine Li/SEI-Referenzelektrode zu verstehen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Potentialdrifts von Pseudoreferenzelektroden durch folgende Faktoren und Prozesse beeinflusst werden: Reaktionen der Referenzelektrode mit der IL oder darin enthaltenen Verunreinigungen; Auflösung der oxidischen Oberflächenbestandteile, Polarisierung der Elektroden durch kleine Ströme in potentiostatischen Experimenten sowie die Vorgeschichte bzw. Vorbehandlung der Pseudoreferenzelektroden. Die aus diesen Prozessen resultierenden Potentialdrifts sind dynamisch und finden auf unterschiedlichen Zeitskalen statt; vor, während und nach den elektrochemischen Experimenten. Aus diesem Grund kann es auch dann zu Fehlern in der Angabe des Bezugspotentials kommen, wenn die 1983 von der IUPAC veröffentlichte [90] Empfehlung zur Verwendung von internen Standards wie Ferrocen in Verbindung mit Pseudoreferenzelektroden angewendet wird. [84]

Diese Problematik wurde sowohl in der hier vorliegenden Arbeit [91] als auch danach von Torriero et al. [84] mit experimentellen Daten belegt. Huber und Roling haben gezeigt, dass eine frisch polierte Platin-Pseudoreferenzelektrode direkt nach dem Eintauchen in 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethansulfonyl)imid [EMIm]N(Tf)₂ während den ersten 10 Minuten der Messung gegen Ferrocen eine Potentialdrift von 165 mV aufwies. Torriero und Mitarbeiter führten analoge Experimente an 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat [BMIm]PF₆, 1-Butyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat [BMIm]OTf und 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetrazanoborat [EMIm]B(CN)₄ durch. Dabei wurden Potentialdrifts von bis zu 253 mV während den ersten 45 Minuten der Messung beobachtet.

Eine Weiterentwicklung der einfachen, direkt mit dem zu charakterisierenden Elektrolyt in Kontakt gebrachten Pseudoreferenz, stellt die durch eine Fritte vom Testelektrolyten getrennte und in einem separaten Behälter untergebrachte Version dar. Hier wird als Innenelektrolyt zweckmäßigerweise die gleiche IL verwendet wie im Testelektrolyten. Außerdem empfiehlt es sich, die Oberfläche der eingesetzten Elektrode vorher gezielt elektrochemisch zu oxidieren, um ein stabileres Referenzpotential zu erhalten. Auf diese Weise werden die auftretenden Potentialschwankungen deutlich verlangsamt. [84,86,92] Diese Elektrodenraumseparation hat sich besonders in Kombination mit Lithium-Pseudoreferenzelektroden als nützlich erwiesen. Da die ausgebildete SEI permeabel für Lithiumkationen ist, und daher in Experimenten mit gelösten Lithiumsalzen im Testelektrolyten starke Potentialschwankungen der Referenzelektrode in Abhängigkeit von der Lithiumionenkonzentration im Testelektrolyten beobachtet werden. [84]

Einen völlig anderen Ansatz stellen Pseudoreferenzelektroden aus Aktivkohle dar. Solche hochporösen Kohlenstoffe finden auch bei Superkondensatoren aufgrund der extrem großen Oberfläche Verwendung. Ruch et al. [93] haben Aktivkohle mit dem Bindemittel Polytetrafluorethylen auf Metallfolien aufgebracht. Solche ursprünglich für organische, molekulare Lösungsmittel entwickelten Referenzelektroden wurden von Weingarth et al. [94] bei Messungen an ionischen Flüssigkeiten eingesetzt und zeigten dort, ebenso wie in den organischen Solventien, eine geringe Potentialdrift und eine hohe Toleranz gegenüber Verunreinigungen. Dies liegt an den besonderen Eigenschaften dieser Carbon-Pseudoreferenzelektroden.

Klassische Referenzelektroden sollen idealerweise nicht polarisierbar sein und einen schnellen Ladungstransfer durch die Elektroden|Elektrolyt Grenzfläche gewährleisten. Unter solchen Voraussetzungen stehen die elektrochemischen Potentiale der elektrochemisch aktiven Spezies im Metall und der Ionen im Elektrolyten im Gleichgewicht. Dieses thermodynamische Gleichgewicht ist die Grundlage der Nernst-Gleichung, mit der die Elektrodenpotentiale berechnet werden können. Aktivkohle hingegen ist sehr leicht und über einen weiten Potentialbereich polarisierbar, da sie ein weitestgehend inertes Material darstellt. [93] Aufgrund dieser Tatsache ist auch der Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche entscheidend gehindert. Folglich kann in nicht-wässrigen Elektrolyten aufgrund des fehlenden potentialbestimmenden Redoxpaares kein Elektrodenpotential nach Nernst berechnet werden. In Abhängigkeit des verwendeten Materials bzw. seiner Oberflächenfunktionalisierung muss daher zunächst gegen einen bekannten Redoxstandard gemessen werden. Ein besonderer

Vorteil dieser Art von Pseudoreferenzelektroden besteht in der Unempfindlichkeit gegen redoxaktive Verunreinigungen. Aufgrund der hohen Doppelschichtkapazität machen sich geringfügige Änderungen der Ladung durch Oxidations- oder Reduktionsprozesse an der Elektrodenoberfläche im Potential praktisch nicht bemerkbar. [93] Auf der anderen Seite birgt die große Oberfläche ein hohes Kontaminationsrisiko sowohl für ionische Verunreinigungen als auch für Wasser und Gase. Darüber hinaus kann eine solche Elektrode immer nur in einem einzigen Elektrolyten eingesetzt werden, da eine Reinigung nicht möglich erscheint.

Eine entscheidende Limitierung erfahren diese Referenzelektroden auch durch ihr kapazitives Verhalten. Sollen Untersuchungen mit hochfrequenten Wechselspannungen durchgeführt werden, wird die zugrundeliegende Funktionsweise zum unüberwindbaren Hindernis. Bei Impedanzmessungen im Dreielektrodenaufbau wird immer versucht, die Referenzelektrode mit möglichst geringer Kapazität an die Probe anzukoppeln, um ein kapazitives Übersprechen zwischen den beteiligten Elektroden zu vermeiden („coupling-effect“). Für langsame Gleichspannungsexperimente in der Zeitdomäne sind sie wahrscheinlich geeignete Kandidaten.

Probleme bei frequenzabhängigen Messungen entstehen durch die Impedanz des Referenzelektrodenschaltkreises. Diese kann in Kombination mit bestimmten Referenzelektroden parasitäre Beiträge liefern, auch wenn die zu messende Probe an sich unproblematisch ist. [95,96] Neben einem pseudo-induktiven Beitrag zu den Impedanzspektren bei hohen Frequenzen verursacht ein solches Verhalten des Referenzschaltkreises auch erhebliche Probleme bezüglich der Stabilität des Regelkreises des Potentiostaten.

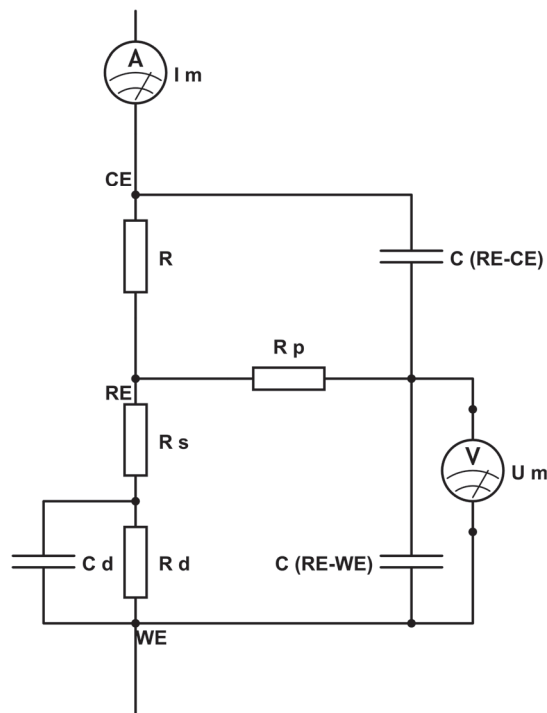


Abbildung 4: Schaltbild der Widerstände und Kapazitäten im Messaufbau einer Dreielektroden-Anordnung, vereinfacht nach [95].

In Abbildung 4 sind die möglichen resistiven und kapazitiven Bestandteile eines typischen Referenzelektroden-Schaltkreises gezeigt. R ist der Widerstand des Elektrolyten zwischen dem Eintauchpunkt der Referenzelektrode in der Lösung und der Gegenelektrode, R_s der analoge Widerstand zur Arbeitselektrode. C_d und R_d repräsentieren die Doppelschicht an der Arbeitselektrode (zur Vereinfachung ist die Doppelschicht der Gegenelektrode nicht gezeigt). R_p ist der effektive Widerstand zwischen dem Eintauchpunkt der Referenzelektrode im Elektrolyten und der metallischen Verbindung der Referenz zum Messgerät. Die Kondensatoren $C(RE-CE)$ und $C(RE-WE)$ stellen Streukapazitäten zwischen der Referenz (inklusive Luggin-Kapillare und Fritte) und den jeweiligen Elektroden (inklusive der Elektrolytstrecke bis zum Eintauchpunkt der Referenz) dar. Diese Streukapazitäten bilden einen kapazitiven Teiler des Spannungsabfalls über die gesamte Elektrolytstrecke, der parallel zur Zelle liegt. Über den verbrückenden Ast – die Referenzelektrode und deren Impedanz – entstehen zwei kapazitive Pfade. Parallel zu diesen möglichen kapazitiven Pfaden muss der Volumenwiderstand des Elektrolyten zwischen Gegenelektrode und der Referenzelektrode in Serie zu der Impedanz der Probe berücksichtigt werden. Zur Impedanz der Probe können im Allgemeinen die Arbeitselektrode selbst, die Grenzschicht zwischen ihr und dem Elektrolyten sowie die Elektrolytstrecke bis zur Referenzelektrode beitragen. Diese Probenimpedanz wird vom Impedanzanalysator gemessen, wobei der interne Widerstand der Referenzelektrode R_p bei der Potentialmessung mit einfließt.

In der Regel können die beiden Streukapazitäten als etwa gleich groß betrachtet werden. [95] Da die Referenzelektrode in einer elektrochemischen Zelle räumlich sehr viel näher an der Arbeits- als an der Gegenelektrode platziert wird, ist R_s deutlich kleiner als R . Somit dominiert von den beiden möglichen Zeitkonstanten diejenige des kapazitiven Pfades zur Gegenelektrode. [95] Diese Zeitkonstante ist somit verantwortlich für die pseudo-induktiven Beträge im hochfrequenten Bereich. Daraus geht nun hervor, dass ein großer Beitrag von $C(RE-CE)$ zu einer großen Zeitkonstante für diese parasitären Effekte und damit zu einem begrenzten Frequenzfenster führt, innerhalb dessen ohne übermäßigen Einfluss der Referenzelektrode selbst gemessen werden kann.

Eine Möglichkeit, die Stabilität und die Reproduzierbarkeit einer Aktivkohle-Referenzelektrode für niederfrequente Langzeitmessungen zu nutzen und gleichzeitig das nutzbare Frequenzfenster nach oben hin auszudehnen, könnte eine von Herrmann et al. vorgeschlagene Methode sein. Hier wird eine spezielle Hilfs-Referenzelektrode verwendet. [97] Diese Hilfselektrode, beispielsweise in Form eines kleinen Platinringes, wird parallel zu der eingesetzten Referenzelektrode geschaltet. Dieser Ring wird über eine kleine Kapazität in der Größenordnung von 10 nF bis 10 μ F an die Anschlussleitung der eigentlichen Referenzelektrode angekoppelt. (Abbildung 5)

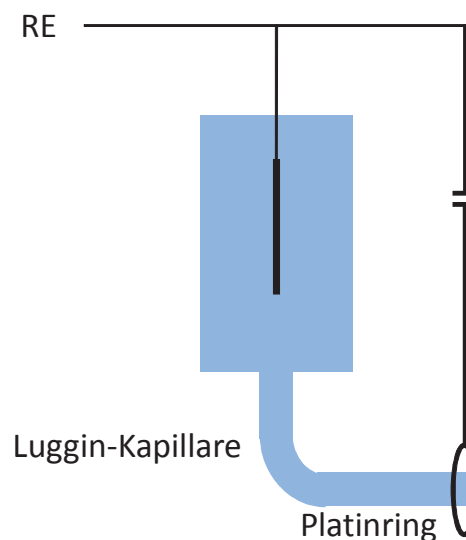


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Referenzelektrode mit Metall-Hilfsreferenz.

Bei hohen Frequenzen wird die Impedanz des Kondensators sehr klein, und das Referenzpotential wird von der Metall-Pseudoreferenzelektrode bereitgestellt. Bei niedrigen Frequenzen weist dann die eigentliche Referenzelektrode die niedrigere Impedanz auf.

2.3.2. Interne Redoxstandards

Interne Redoxstandards bzw. interne Redoxsysteme sind elektrochemisch aktive Substanzen, die einem Testelektrolyten direkt zugesetzt werden. Dies kann während oder auch nach dem eigentlichen elektrochemischen Experiment in einer zweiten Messung geschehen. Im Allgemeinen handelt es sich um reversible Redoxsysteme, die einen möglichst gut bekannten und lösungsmittelunabhängigen Bezugspunkt bei Messungen in nicht-wässrigen Medien bereitstellen. Sie werden meistens in Kombination mit den oben beschriebenen Platin-Pseudoreferenzelektroden eingesetzt, um über die Lage der Halbstufenpotentiale des internen Standards auf eine anerkannte Potentialskala umrechnen zu können.

Unter den möglichen Kandidaten hat die IUPAC eine Empfehlung zur Verwendung von Ferrocen/Ferrocenium $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ und Bis(biphenyl)chromium(0)/ Bis(biphenyl)chromium(I) $[\text{Cr}(\text{Biphy})_2]^{0/+}$ in organischen Lösungsmitteln empfohlen. [90] Diese genügen weitestgehend den grundlegenden Anforderungen an geeignete Redoxpaare, die von Koepp et al. folgendermaßen festgelegt wurden: [98] (i) Die Ionen oder Moleküle des Redoxpaares sollten sowohl in der reduzierten als auch in der oxidierten Form gleiche oder sehr ähnliche Ionenradien besitzen, möglichst voluminös und in beiden Formen gut löslich sein. (ii) Die Ionen oder Moleküle sollten möglichst eine sphärische Struktur besitzen und die Ladung im Zentrum konzentrieren. (iii) Der Ladungsdurchtritt an den Elektroden sollte schnell und reversibel sein. (iv) Beide Formen sollten nicht mit den übrigen Bestandteilen des Elektrolyten reagieren, sodass Langzeitmessungen möglich sind.

Inzwischen wurde vielfach gezeigt, dass die ursprünglich für molekulare organische Lösungsmittel ausgesprochene Empfehlung auch für ionische Flüssigkeiten gilt. Darüber hinaus hat sich die ebenfalls von Koepp vorgeschlagene Verwendung von Cobaltocenium/Cobaltocen $[\text{Co}(\text{cp})_2]^{+/0}$ etabliert. [92,99,100,101,102,103]

In ionischen Flüssigkeiten mit hoher Viskosität ist die Löslichkeit von Ferrocen in den meisten Fällen sehr gering, außerdem neigt es dazu, aus den Lösungen zu verdampfen. Bezüglich beider Aspekte zeigt Cobaltocen die günstigeren Eigenschaften.

Aufgrund der weiten Verbreitung wurden in letzten Jahren intensive Untersuchungen an diesen Modell-Redoxsystemen vorgenommen. Dabei wurde gezeigt, dass sich die Diffusionskoeffizienten der reduzierten und oxidierten Spezies der $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ und $[\text{Co}(\text{cp})_2]^{+/0}$ Redoxpaare unterscheiden und dass die Diffusionskoeffizienten von der Konzentration abhängen. Bei niedrigen Konzentrationen wird für Ferrocen übereinstimmend ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Diffusionskoeffizient angegeben. Bei höheren Konzentrationen gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben. Brooks und

Doherty fanden einen exponentiellen Verlauf des Diffusionskoeffizienten für Ferrocenkonzentrationen ab 33 mmol/L in [BMIm]N(Tf)₂ [104], Nagy et al. berichten über ein konzentrationsunabhängiges Plateau oberhalb von 2,5 mmol/L in [BMIm]PF₆ [105] und Eisele et al. beobachten einen nicht-linearen Zusammenhang oberhalb von 15 mmol/L in [BMIm]BF₄. [106] In einer umfassenden Studie [100] zum Verhalten von [Fe(cp)₂]^{0/+} und [Co(cp)₂]⁺⁰ in acht unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten fanden Rogers et al. zwar ebenfalls Unterschiede der Diffusionskoeffizienten für die unterschiedlichen Oxidationszustände, konnten jedoch keine ausgeprägte Änderung der Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration feststellen. Beide Redoxsysteme zeigen hier in guter Näherung Stokes-Einstein Verhalten bezüglich der Viskositätsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten und werden als fast ideale Redoxpaare für Referenzelektroden bezeichnet.

Die Verwendung interner Redoxstandards stellt wohl die am einfachsten umzusetzende Möglichkeit dar, Bezugspotentiale in nicht-wässrigen Systemen anzugeben. Dies kann jedoch nur unter zwei Bedingungen geschehen: (i) Die verwendete Pseudoreferenzelektrode ist über den Zeitraum der Messung – bei Zyklovoltammogrammen also mindestens ein Zyklus – stabil und (ii) die Anwesenheit des Referenz-Redoxpaares stört die eigentliche elektrochemische Messung nicht. Letzteres ist in der Regel gewährleistet, solange beispielsweise Redoxprozesse im Elektrolyten untersucht werden, die auf der Potentialskala weit genug vom Halbstufenpotential des Referenzsystems entfernt liegen. Ausgeschlossen ist die Verwendung interner Standards jedoch, wenn kontaminationssensible Grenzflächenuntersuchungen wie beispielsweise Untersuchungen der differentiellen Doppelschichtkapazität zwischen einkristallinen Metallelektroden und ionischen Flüssigkeiten oder elektrochemische AFM- oder STM-Experimente durchgeführt werden. [107,108,109,110,111]

2.3.3. Spezielle Referenzelektroden zur Verwendung in ionischen Flüssigkeiten

Die stabilsten und verlässlichsten Bezugspotentiale in ionischen Flüssigkeiten stellen – wie auch in wässrigen Systemen – „echte“ Referenzelektroden mit einer definierten und vom zu untersuchenden Elektrolyten separierten Halbzelle dar. [84] Die überwiegende Anzahl der veröffentlichten Referenzsysteme dieses Typs basieren auf dem Ag/Ag^+ beziehungsweise Ag/AgCl Redoxsystem. [81,82,83,84,86,100,101,112]

Die nächstliegende Methode, eine stabile und eventuell auch kommerziell erhältliche Referenzelektrode in Messungen an ionischen Flüssigkeiten einzusetzen, besteht in der Verwendung von Zwischenfritten und Salzbrücken. Dabei wird eine wässrige Referenzelektrode über ein mit einem konzentrierten Elektrolyten gefülltes Zwischenstück mit dem zu untersuchenden Elektrolyten in Kontakt gebracht. Bizzarri et al. nutzten eine wässrige gesättigte Kalomelektrode für ihre Untersuchungen von Lösungsmittelleffekten an Ferrocenderivaten in ionischen Flüssigkeiten. Während der Messungen und auch bei Reproduktionsmessungen einige Wochen später erwies sich die verwendete Referenzelektrode als stabil innerhalb einer Toleranz von ± 5 mV. [113] Ikeda et al. [112] hingegen bezogen die Ergebnisse ihrer elektrochemischen Untersuchungen von Uranyl(VI)-Chlorid Komplexen in $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ auf eine kommerzielle wässrige Ag/AgCl Referenzelektrode, die über eine Salzbrücke mit $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ an das zu untersuchende Elektrolytsystem angeschlossen war. Zu der Stabilität und Reproduzierbarkeit wurden hier allerdings keine Aussagen getroffen. Problematisch sind beim Einsatz der wässrigen Referenzelektroden in ionischen Flüssigkeiten folgende Punkte: (i) Eine Kontamination der Probe mit Wasser oder dem Lösungsmittel der Salzbrücke ist unvermeidbar. Gerade im Hinblick auf den Eintrag von Wassermolekülen kommen bei den Proben nur solche in Betracht, die keinerlei Hydrolyse-Empfindlichkeit zeigen. Im Fall des oben erwähnten Tetrafluoroborat-Anions ist dies beispielsweise nicht gegeben. (ii) Umgekehrt wird natürlich auch das Elektrolytsystem innerhalb der Referenzelektrode gestört. Durch eindringende ionische Flüssigkeit erhöht sich beispielsweise die Löslichkeit von AgCl . Bei der Verwendung polarer organischer Solventien wie Acetonitril in der Zwischenfritte sorgt der osmotische Druck für eine rasche Durchmischung mit dem wässrigen Referenzelektrolyten und damit für eine konzentrationsbedingte Potentialdrift. (iii) Auch wenn die beiden ersten Punkte wegen der Stabilität der Probe oder der Kürze der Messung eine möglicherweise untergeordnete Rolle spielen, bleibt aufgrund der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten

der beteiligten Ionen in den verschiedenen Elektrolyten ein nicht zu vernachlässigendes Diffusionspotential.

Um sowohl eine mögliche Kontamination der Probe als auch die Problematik der Diffusionspotentiale zu umgehen, bietet sich die Verwendung einer ähnlichen oder im Idealfall der gleichen ionischen Flüssigkeit in der Referenzelektrode (und anschließender Bestimmung des Potentials gegen einen internen Standard) an. Da sich viele Silbersalze gut in ionischen Flüssigkeiten lösen, wurden bisher zahlreiche Studien zum Ag/Ag^+ System mit etlichen Elektrolytvarianten publiziert. Eine der ersten umfassenden Untersuchungen bezüglich der Stabilität dieser Systeme wurde von Snook et al. durchgeführt. [86] In diesem Fall bestand die Elektrode aus einem Silberdraht, der in eine Lösung von Silbertrifluormethansulfonat (AgOTf) in $[\text{Pyr}_{1,4}]\text{N}(\text{Tf})_2$ mit einer Konzentration von 10 mmol/L bzw. 100 mmol/L eingetaucht wurde. Das Referenzsystem wurde mittels einer Glasfritte von der Probe getrennt. Bei Lagerung in Inertgasatmosphäre und unter Lichtausschluss erwies sich diese Elektrode als stabil über einen Zeitraum von 3 Wochen. Während dieser Zeit schwankte das gegen Ferrocen und Cobaltocenium-hexafluorophosphat bestimmte Potential um 1 mV. Tests zur Reproduzierbarkeit an mehreren gleichartigen Elektroden ergaben eine Streuung von 2 mV. Um sowohl die Potentialdrift mit zunehmendem Alter der Referenz als auch den Einfluss der unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten zu egalisieren, empfiehlt es sich, in regelmäßigen Abständen Messungen an anerkannten metallorganischen Redoxstandards durchzuführen. Die von Snook et al. und Lewandowski et al. [86,101] ermittelten Werte für das Halbstufenpotential von Ferrocen gegen eine Ag/Ag^+ Referenzelektrode variieren um mehr als 600 mV, je nach verwendeter ionischer Flüssigkeit im Referenzelektrolyten. Um diesem Umstand zu begegnen, adaptierten Lewandowski et al. ihr 1989 [114] vorgestelltes Referenzsystem „ Ag/Ag^+ 222“ von molekularen organischen Lösungsmitteln auf ionische Flüssigkeiten. [115] Hier werden die Silberkationen im Referenzelektrolyten von Kryptanden wie dem 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8,8,8]hexacosan (Kryptand 222, Abbildung 6) komplexiert. Die so geschaffene „kontrollierte“ Umgebung der Silberionen führt dazu, dass die Potentialunterschiede des „ Ag/Ag^+ 222“ Systems in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten viel geringer ausfallen, als ohne Kryptand. Lewandowski et al. untersuchten 10 verschiedene ionische Flüssigkeiten mit drei verschiedenen perfluorierten Anionen und unterschiedlichen Kationen, beobachteten aber lediglich Potentialunterschiede der Referenzelektrode von 110 mV. [101] An dieser Stelle muss allerdings erwähnt werden, dass aus den bisher publizierten Daten nicht eindeutig hervorgeht, ob es sich um einen reinen Effekt des Liganden handelt. Wahrscheinlicher ist eine

Kombination von Ligandeneffekten, Diffusionspotentialen und möglicherweise auch der Einfluss der ionischen Flüssigkeit auf das Halbstufenpotential des bei den obigen Studien verwendeten Ferrocens. Die Langzeitstabilität der Kryptand-Referenzelektroden entspricht etwa der der oben beschriebenen Ag/Ag⁺ Elektroden.

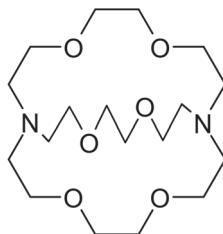


Abbildung 6: 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8,8,8]hexacosan (Kryptand 222).

Rogers et al. haben 2007 ausführliche Experimente und anschließende Berechnungen zur Bestimmung der Kinetik des Ag/Ag⁺ Systems in [Pyr_{1,4}]N(Tf)₂ durchgeführt. [102] Durch chronoamperometrische Messungen wurden die Diffusionskoeffizienten der Silberionen für die verschiedenen verwendeten Silbersalze (AgOTf, AgN(Tf)₂ und AgNO₃) bestimmt. Diese liegen in der Größenordnung von 10⁻¹¹ m²/s. Die Geschwindigkeitskonstanten für den Ladungsdurchtritt des Systems Ag⁺/Ag liegt mit maximal 2 · 10⁻⁴ cm/s überraschend niedrig. Um Zyklovoltammogramme mit sehr hohen Vorschubgeschwindigkeiten oder hochfrequente Impedanzmessungen im Dreielektrodenaufbau durchführen zu können, sollte der Ladungsdurchtritt aber möglichst schnell sein, um keine Artefakte in der Messung des Referenzpotentials zu erzeugen. [84] Auf der Suche nach einem Redoxsystem mit schnellerer Kinetik stießen Rogers et al. auf das TMPD/TMPD⁺ System. Es handelt sich dabei um *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-phenylendiamin (Abbildung 7), ein Derivat des *p*-Phenylendiamins, welches durch Elektronenabgabe persistente Radikalkationen bildet. Die Elektrodenkinetik läuft hier unter gleichen Bedingungen eine Dekade schneller ab als bei Ag/Ag⁺. Es wurde allerdings nur für die Verwendung in einer Referenzelektrode postuliert, tatsächlich hergestellt und getestet wurde das System nicht. Die Autoren schlugen dazu die Konstruktion einer Referenzelektrode der dritten Art vor, bei der ein inertes Metall wie beispielsweise Platin in einem Elektrodenhalbraum mit beiden Oxidationsstufen des Referenzsystems in Kontakt steht. Die Autoren gaben allerdings zu bedenken, dass die Stabilität, die Löslichkeit und die Verfügbarkeit des TMPD-Radikalkationen-Salzes ein Hindernis beim Einsatz dieses Systems darstellt.

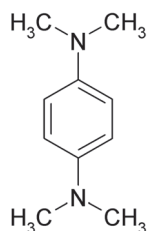


Abbildung 7: *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-phenyldiamin (TMPD).

Ein ähnliches Problem bezüglich der Löslichkeit könnte den Vorschlag von Andriyko et al. betreffen. [116] Hier wurde ein mit Silberchlorid beschichteter Silberdraht in eine mit Silberchlorid gesättigte ionische Flüssigkeit ([BMMIm]BF₄) eingebracht. Die Löslichkeit von Silberchlorid liegt in ionischen Flüssigkeiten jedoch deutlich höher als in wässriger Umgebung. Es ist daher nicht auszuschließen, dass der AgCl-Belag mit der Zeit aufgelöst wird. Es wurden keine Untersuchungen speziell zur Stabilität dieser Referenzelektrode durchgeführt. An dieser Stelle setzten Kakiuchi et al. an. [82] Sie brachten ein Ag/AgCl System mit einem Elektrolyten bestehend aus 1-Methyl-3-octylimidazolium N(Tf)₂ und AgCl in Verbindung. Der Elektrolyt wurde mit Polyvinylidenfluorid-co-Hexafluorpropylen geliert. Die Autoren gaben hierfür eine Potentialstabilität von drei Monaten an, vermerkten allerdings, dass das entstandene Gel nicht über diese Zeit stabil ist, sondern Teile der eingeschlossenen IL wieder freigibt. Dies könnte zu Probenkontamination führen.

Allen in diesem Abschnitt (2.3.3) bisher erwähnten Referenzelektroden-Typen ist gemein, dass sie aufgrund der jeweils präsentierten Bauweise mit Glasfritte in Normschliff-Glasteilen mechanisch nicht mit kleinen Elektroytvolumina kompatibel sind. Es wurde daher angestrebt, miniaturisierte Referenzelektroden zu entwerfen. Maminska et al. [83] und Cimcil et al. [117] verwendeten gedruckte Ag/AgCl Pasten auf einem Substrat. Diese wurden mit einer Schicht aus Polyvinylchlorid überzogen, der ionische Flüssigkeit als Weichmacher zugesetzt war. Die Membran mit der zugesetzten IL sorgt sowohl für Ionenaustausch als auch für eine konstante Chloridionenkonzentration und somit für ein konstantes Referenzpotential. Allerdings gilt wie bei Kakiuchi, dass aus den relativ dünnen Membranen, je nach den Umgebungsbedingungen, ein relativ großer prozentualer Anteil der IL austritt. Bei der Verwendung von Polymeren ist darüber hinaus die mechanische sowie die chemische Stabilität ein Punkt, der vor der Verwendung geprüft werden muss.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden die Vorteile der Ag/Ag⁺ Systeme in ionischen Flüssigkeiten mit einem miniaturisierten Elektrodendesign kombiniert, [91] siehe Abschnitt 5.4.

2.4. Elektrochemische Messzellen

Auf der Suche nach neuen Anoden-, Kathoden- oder Elektrolytmaterialien werden eine ganze Reihe elektrochemischer Experimente sowohl an den einzelnen Materialien als auch an kompletten Batteriezellen durchgeführt. [118] Beispielsweise werden Zyklovoltammetrie und Impedanzspektroskopie eingesetzt, um die Lithium-Interkalation in Anoden- und Kathodenmaterialien, das elektrochemische Stabilitätsfenster und die Leitfähigkeit von Elektrolyten sowie die Bildung von Passivschichten (SEI) an der Elektroden|Elektrolyt-Grenzfläche zu untersuchen. Ein wichtiger Aspekt ist die Entwicklung neuer Elektrolytmaterialien für die Herstellung leistungsfähiger und sicherer Energiespeichersysteme. Hier findet man mittlerweile eine ganze Bandbreite von flüssigen über gelartige bis hin zu festen Materialien vor. (Siehe Abschnitt 2.1)

Diese Vielfalt bei den zu untersuchenden Materialien stellt auch hohe Anforderungen an die Messtechnik und die elektrochemischen Messzellen, die zur Charakterisierung der Proben verwendet werden. Neben den sehr unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften ist immer auch die benötigte Probenmenge eine kritische Größe. Viele der klassischen elektrochemischen Messzellen sind hier ungeeignet, da sie für die Verwendung von wässrigen Elektrolyten mit Volumina von 20-50 mL und mehr konstruiert sind. Gerade neue, im Labormaßstab synthetisierte Materialien, liegen oft jedoch nur in Milligramm- bzw. Mikroliter-Mengen vor.

Zudem lassen sich viele der herkömmlichen Systeme nicht hermetisch verschließen. Aus diesem Grund ist die Untersuchung von flüchtigen und vor allem feuchtigkeitsempfindlichen Proben - wie sie die meisten Batterieelektrolyte darstellen – erschwert. Ein weiterer, sehr wichtiger Faktor bei praktisch allen elektrochemischen Experimenten stellt jedoch die Temperatur dar. Sie beeinflusst beispielsweise nicht nur die Lage der Elektrodenpotentiale von Redoxpaaren, sondern spielt vor allem bei Leitfähigkeitsmessungen eine entscheidende Rolle. Umso wichtiger ist es daher, einzelne Temperaturwerte schnell und präzise einstellen zu können, diese aber auch während der Messung konstant zu halten. Bei den üblichen großvolumigen Messzellen lässt sich die Temperatur – falls überhaupt – meist nur mit Hilfe von Umwälzthermostaten oder Thermoschränken einstellen. Beide Verfahren reagieren sehr träge auf Temperaturänderungen.

Ein in der Erforschung elektrochemischer Energiespeicher sehr wichtiges Feld ist die forensische Analyse von Batteriezellen. Hierbei werden diese Zellen immer wiederkehrenden

Lade- und Entladezyklen unterworfen, bis eine kritische Restkapazität von beispielsweise 80% des ursprünglichen Wertes erreicht wird. Anschließend werden sie möglichst zerstörungsfrei geöffnet und die Einzelkomponenten verschiedenen analytischen Verfahren unterzogen, um die limitierenden Faktoren für die Kapazitätsabnahme zu ermitteln. Dazu müssen in der Regel sehr kleine Materialmengen untersucht werden, denn die bei der forensischen Analyse zur Verfügung stehenden Elektrolytmengen bewegen sich bei typischen Testzellen im Milligramm-Bereich.

Auch die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Substanzmengen liegen in dieser Größenordnung. Dies betrifft die bei Raumtemperatur festen Polyelektrolyte, die ionischen Flüssigkeiten (beides Abschnitt 5.1), sowie die in organischen Carbonaten gelösten Lithium-Salze. (Abschnitt 5.2). Um diese unterschiedlichen Proben unter Temperaturkontrolle elektrochemisch zu charakterisieren, wurde ein flexibles Messsystem mit austauschbaren Messzellen entwickelt.

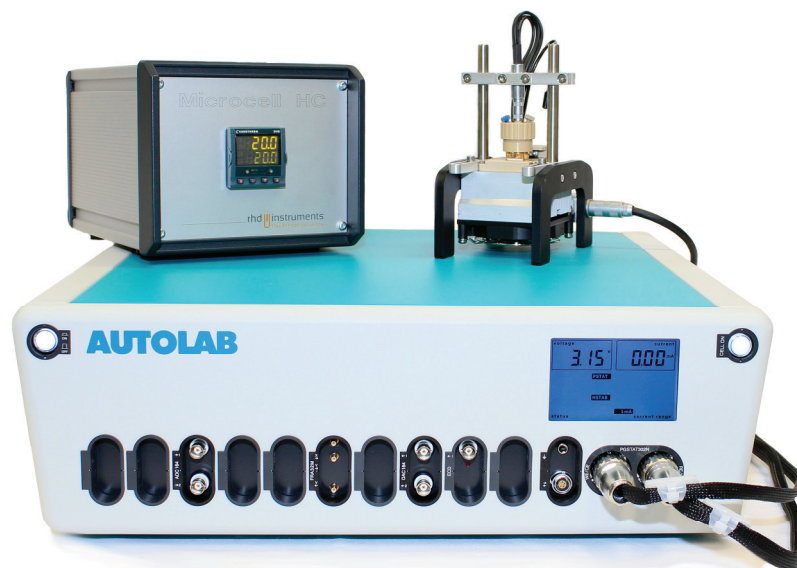


Abbildung 8: Messsystem Microcell HC mit Temperaturregler und temperierbarem Unterbau mit aufgesteckter Messzelle für flüssige, leichtflüchtige Proben. Darunter: Potentiostat/Galvanostat mit Impedanzanalysator der Firma Metrohm Autolab.

Dieses Messsystem (Abbildung 8) besteht aus einem universellen Unterbau mit austauschbaren Messzellen. Eine detailliertere Beschreibung des Aufbaus findet sich in Abschnitt 5.3 und in [118].

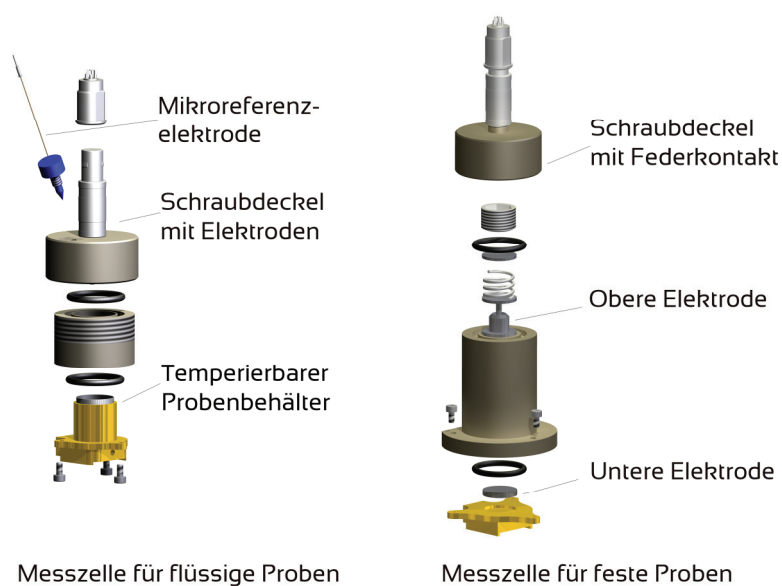


Abbildung 9: Links: Microcell HC-Messzelle für flüssige Proben. Rechts: Messzelle für feste Proben und Polymere.

In Abbildung 9 sind exemplarisch zwei der für das System Microcell HC verfügbaren Messzellen abgebildet. Es handelt sich dabei einmal um die geschlossene Variante einer Messzelle für Flüssigkeiten, und einmal um eine Variante für feste Proben beziehungsweise Polymere.

3. Zusammenfassung

Im **ersten Teil** der Arbeit wurden die grundlegenden elektrochemischen Eigenschaften von Polyelektrolyten untersucht. Dazu wurden drei sehr reine Imidazolium-basierte, vinylische ionische Flüssigkeiten mit Bis(trifluormethansulfonyl)imid-Anionen und die daraus abgeleiteten Polyelektrolyte synthetisiert. Anschließend wurden diese per Impedanzspektroskopie sowohl in Reinform als auch in Mischungen mit Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)imid untersucht. In einem weiteren Schritt wurde darüber hinaus die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethansulfonyl)imid zugegeben, um die Leitfähigkeit des Elektrolytmaterials zu erhöhen. Bei den Messungen der frequenzabhängigen ionischen Leitfähigkeit der reinen Polyelektrolyte bei verschiedenen Temperaturen stellte sich heraus, dass im Fall von Poly(3-Ethyl-1-vinylimidazolium)-bis(trifluormethansulfonyl)imid (P1) und Poly(3-Methyl-1-(4-vinylbenzyl)imidazolium)-bis(trifluormethansulfonyl)imid (P2) unterhalb der Glastemperatur zwei verschiedene Beiträge zur Leitfähigkeit separiert werden können. Im Fall von Poly(1-Butyl-3-methyl-2-(4-vinylphenethyl)imidazolium)-bis(trifluormethansulfonyl)imid (P3) war dies nicht der Fall. Ein wichtiger Unterschied zwischen den drei Polyelektrolyten ist die Distanz zwischen den kationischen Imidazoliumeinheiten der Seitenketten und der polyolefinischen Hauptkette. Die Flexibilität nimmt dabei von P1 nach P3 zu, in gleichem Maße nimmt die Unterscheidbarkeit der Ionenleitungsprozesse ab. Aufgrund einer Abschätzung des mittleren Verschiebungsquadrats der Anionen liegt der Schluss nahe, dass es sich bei den beiden Prozessen um intra- und interkationische Ionenbewegung handelt.

Die Gleichstromionenleitfähigkeiten der betrachteten Elektrolyte bei Raumtemperatur lag mit bestenfalls 10^{-8} S/cm jedoch relativ niedrig. Um Elektrolyte für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien herzustellen, wurden die Polymere mit verschiedenen Konzentrationen an Lithiumsalz und Imidazoliumsulfonat-Zwitterionen versetzt. Es konnte gezeigt werden, dass der durch Salzzugabe bedingte Leitfähigkeitsabfall durch den Einsatz des Zwitterions fast vollständig ausgeglichen wird. Um die Leitfähigkeit weiter zu steigern, wurde in geringem Maße ionische Flüssigkeit zugesetzt. Die Zugabe von 10% IL veränderte die mechanischen Eigenschaften nur geringfügig, bewirkte aber einen Leitfähigkeitszugewinn von zwei Größenordnungen.

Im **zweiten Teil** dieser Arbeit wurden drei neue Lithiumsalze auf ihre thermischen und elektrochemischen Eigenschaften hin untersucht. Es handelte sich dabei um die Vertreter Lithium-bis(pentafluorphenyl)amid LiN(Pfp)_2 , Lithium-pentafluorphenyl-trifluormethylsulfonylimid LiN(Pfp)(Tf) und Lithium-pentafluorphenyl-nonafluorbutyl-sulfonylimid LiN(Pfp)(Nf) . Es stellte sich heraus, dass LiN(Pfp)_2 thermisch nur bis etwa 100 °C stabil ist, während die anderen beiden Salze erst bei über 300 °C Zersetzungserscheinungen zeigen. Die geringe thermische Stabilität von LiN(Pfp)_2 ist dabei wahrscheinlich dem deutlich schwächer ausgeprägten $-I$ und $-M$ Effekt der (Pfp)- im Vergleich zur (Tf)- oder (Nf)-Gruppe zuzuschreiben. Aus diesem Grund wurden LiN(Pfp)(Tf) und LiN(Pfp)(Nf) zur elektrochemischen Charakterisierung und dem Vergleich mit kommerziell erhältlichem LiN(Tf)_2 sowohl im Festkörper als auch in Lösung herangezogen. Die Gleichstromionenleitfähigkeit im Festkörper bei 100 °C nimmt in der Reihenfolge $\text{LiN(Pfp)(Tf)} > \text{LiN(Tf)}_2 > \text{LiN(Pfp)(Nf)}$ ab, wohingegen diese Reihenfolge für die ermittelte Aktivierungsenergie und die Aktivierungsentropie vertauscht ist. Hier gilt $\text{LiN(Tf)}_2 > \text{LiN(Pfp)(Nf)} \approx \text{LiN(Pfp)(Tf)}$. Daraus lässt sich ableiten, dass aufgrund der geringeren Symmetrie der neuen Anionen die Koordinierung der Lithiumkationen deutlich schwächer ausfällt als bei der Vergleichssubstanz LiN(Tf)_2 .

Die Leitfähigkeiten der Pentafluorphenyl-basierten Lithiumsalze in Alkylcarbonaten sind etwa um den Faktor zwei geringer als die von LiN(Tf)_2 , liegen aber hoch genug für eine mögliche Anwendung als Batterieelektrolyte. Die elektrochemische Stabilität fällt mit einem Stabilitätsfenster von 4.2 V aufgrund des eingeführten Aromaten ebenfalls etwas geringer aus als die der Vergleichssubstanz, ist jedoch ausreichend hoch für die Verwendung in Lithium-Ionen-Batterien.

Im **dritten Teil** dieser Arbeit wurde ein elektrochemisches Messsystem bestehend aus einer temperierbaren Plattform und auswechselbaren Messzellen entwickelt. Die Plattform beinhaltet ein Peltier-Element, das von einem Temperaturregler angesteuert wird. Auf diese Weise ist die schnelle und präzise Einstellung von verschiedenen Temperaturwerten möglich; die Heiz- und Kühlrate beträgt bis zu 60 °C/min, die Temperatur wird auf $\pm 0,1$ °C konstant gehalten. Die verschiedenen Messzellen sind für die Verwendung unterschiedlicher Proben ausgelegt, es können schwer- und leichtflüchtige Flüssigkeiten, Gele, Polymere und andere Festelektrolyte wie Glaskeramiken untersucht werden. Die benötigte Probenmenge wurde im

Vergleich zu Standard-Messzellen auf ein Minimum reduziert. Für die Flüssigmesszellen werden zwischen 20 μL und 800 μL benötigt, bei den Messzellen für feste Proben sind Mengen im Milligramm-Bereich ausreichend.

Um in diesem Messsystem unter Potentialkontrolle arbeiten zu können, wurden Mikroreferenzelektroden speziell für kontaminationssensible elektrochemische Messungen an kleinsten Elektrolytmengen – im Speziellen ionische Flüssigkeiten – hergestellt und auf ihre Potentialstabilität hin getestet. Am Anfang dieses Projekts stand allerdings die Ermittlung der möglichen Potentialdrift einer Platin-Pseudoreferenzelektrode im Fokus. Es konnte gezeigt werden, dass das Bezugspotential insgesamt bis zu 330 mV driftet, wenn die oberflächlichen Oxidschichten und andere Verunreinigungen der Pseudoreferenz durch Polieren entfernt werden. Direkt nach dem Eintauchen der frisch polierten Elektrode in den Elektrolyten ändert sich deren Potential sehr stark. Es stellt sich nach einiger Zeit wieder ein zumindest über kürzere Zeiträume stabiles Potential ein. Wahrscheinlich hängt dieses jedoch stark vom Elektrolyten, und bei ionischen Flüssigkeiten speziell von deren Halogenidverunreinigungen, ab. Um diese Probleme zu umgehen und elektrochemische Experimente, wie beispielsweise Zyklovoltammetrie und elektrochemische Impedanzspektroskopie, unter Potentialkontrolle durchführen zu können, wurden Referenzelektroden auf Basis von Quarzglaskapillaren für die Gaschromatographie entwickelt. Mit einem Außendurchmesser von 365 μm und einer minimalen Länge von 1 cm sind diese besonders zur Verwendung in elektrochemischen Mikromesszellen geeignet. Das interne Redoxsystem besteht dabei aus einem Silberdraht, der in einen Silberelektrolyten eintaucht. Bei der Charakterisierung von ionischen Flüssigkeiten wird dabei idealerweise die gleiche IL und das Silbersalz mit der gleichen Anionensorte als Innenelektrolyt verwendet. Damit bleiben die Silberionen als einzig mögliche Verunreinigung, welche in dem vorliegenden Aufbau auf maximal 4 ppm abgeschätzt wurde. Anhand von in regelmäßigen zeitlichen Abständen gemessenen Zyklovoltammogrammen an einem IL-basierten Testelektrolyten mit Ferrocen und Cobaltocenium-hexafluorophosphat konnte die Langzeitstabilität der Elektroden gezeigt werden. Die Drift lag unter 20 mV über einen Zeitraum von vier Wochen.

4. Summary

In the **first part** of this work, three imidazolium-based ionic liquid monomers with polymerizable vinyl groups and the resulting polyelectrolytes have been synthesized and characterized. Particular attention was paid to the purity of the materials. Besides comprehensive monomer and polymer analytics, electrical impedance spectroscopy was carried out to obtain information about the ion conducting properties of the three systems under investigation: poly(3-ethyl-1-vinylimidazolium)-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (P1), poly(3-methyl-1-(4-vinylbenzyl)imidazolium)-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (P2) and poly(1-butyl-3-methyl-2-(4-vinylphenethyl)imidazolium)-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (P3). The pure polymers, which are bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($\text{N}(\text{Tf})_2$) anion conductors, exhibit room-temperature conductivities of the order of 10^{-8} S/cm in the best case. The anion conduction mechanism is strongly influenced by the length of the spacer group between the polymer backbone and the imidazolium cations attached to the side chain. In polymers P1 and P2 with short spacer groups, intra- and inter-cation hopping of the $\text{N}(\text{Tf})_2$ anions can be distinguished below the glass transition temperature, while this is not possible in the case of polymer P3 with longer spacer groups. Furthermore, we have studied several mixtures of the best conducting polymer P2 with $\text{LiN}(\text{Tf})_2$, zwitterions and monomeric ionic liquid. While the zwitterions were capable of compensating for the conductivity drop due to Li salt addition, the addition of monomeric IL as plasticizer leads to a considerable conductivity enhancement without a significant loss of mechanical stability.

In the **second part** of this work, three lithium salts, lithium bis(pentafluorophenyl)amide $\text{LiN}(\text{Pfp})_2$, lithium pentafluorophenyl-trifluoromethyl-sulfonylimide $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf})$ and lithium pentafluorophenyl-nonafluorobutyl-sulfonylimide $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$ were characterized with respect to their thermal and electrochemical properties. $\text{LiN}(\text{Pfp})_2$ decomposes around 100 °C, whereas $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf})$ and $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$ show a much higher thermal stability up to temperatures above 300 °C. The ionic conductivity at 100 °C, measured by means of impedance spectroscopy, decreases in the order $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf}) > \text{LiN}(\text{Tf})_2 > \text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$. Both, the activation energy and entropy for ion conduction in the new salts are lower than in $\text{LiN}(\text{Tf})_2$, most likely due to the lower symmetry of the new anions. The electrochemical stability and ionic conductivity of $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf})$ and $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$ solutions in alkyl carbonates are slightly lower than that of the $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ solution, but still sufficient for

application in lithium ion batteries. The high thermal stability of the novel salts and their stability towards hydrolysis makes them attractive candidates for overcoming the drawbacks of LiPF_6 - based electrolytes at elevated temperatures.

In the **third part** of this work, a report is given on an electrochemical measurement system. It consists of a temperature-controlled platform and exchangeable measurement cells. The platform contains a Peltier element connected to an external temperature regulator. This construction allows for heating and cooling rates up to $60\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ and a temperature stability of $\pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$. The different sample compartments themselves are designed for measurements with different types of samples, like volatile and non-volatile liquids, gels, polymers and other solid electrolytes such as glass ceramics. The required amount of sample volume was significantly reduced as compared to standard measurement cells - the liquid sample cell requires between $20\text{ }\mu\text{L}$ and $800\text{ }\mu\text{L}$. In case of solid electrolytes, sample masses in the range of milligrams are sufficient.

In order to perform potential-controlled measurements within these micro-cells, a novel miniaturized Ag/Ag^+ reference electrode (RE) suitable for electrochemical measurements in room temperature ionic liquids (RTIL) was developed. The electrode is based on a capillary with an outer diameter of $365\text{ }\mu\text{m}$ and contains a 10 mmol/l solution of a silver salt in a RTIL. The silver salt bears the same type of anion as the RTIL. While potential shifts of several hundred millivolts have been observed for common platinum pseudo-reference electrodes, the newly developed Ag/Ag^+ micro-electrode provides a stable and reliable reference potential over a period of more than four weeks, if protected from light and stored in a nitrogen atmosphere. Due to the small dimensions of the RE, it can be placed close to the working electrode. Besides for application in electrochemical micro-cells it is well-suited for potential-controlled in-situ AFM, STM or electrochemical impedance measurements. The electrode characteristics were determined by voltammetric measurements on ferrocene and on cobaltocenium hexafluorophosphate dissolved in an RTIL. The highest expected contamination of the sample with Ag^+ ions was calculated and found to be below 4 ppm .

5. Kumulativer Teil

5.1. Polyelektrolyte auf Basis polymerisierbarer ionischer Flüssigkeiten

Manuscript submitted

***Ion Transport Properties of
Ionic Liquid-based Polyelectrolytes***

Benedikt Huber*, Lisa Rossrucker, Jörg Sundermeyer and Bernhard Roling

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss der Molekülgeometrie von Polyelektrolyten auf die Mechanismen der Ionenleitung zu untersuchen. Dazu wurden zunächst drei verschiedene, mit Vinylgruppen ausgestattete ionische Flüssigkeiten synthetisiert und charakterisiert. Anschließend wurden diese IL-Monomere radikalisch polymerisiert, um zu den gewünschten Polyelektrolyten zu gelangen. Diese auf den ersten Blick etwas umständliche Route wurde aus zwei Gründen gewählt. Zum einen konnten die Zwischenprodukte, in diesem Fall RTILs, elektrochemisch charakterisiert werden. Zum anderen konnte nur auf diese Weise der Reinheitsgrad maximiert werden, da die Aufreinigung von Polymeren deutlich schwieriger als die von Monomeren ist.

Synthese

Die Imidazolium-basierten Vinylmonomere wurden zunächst als Imidazoliumhalide (1a, 2a, 3a) über die in Abbildung 10 gezeigten Syntheserouten hergestellt und anschließend über eine Anionenmetathese in die elektrochemisch interessanten [Vinylimidazolium]N(Tf)₂ Derivate (1b, 2b und 3b) überführt.

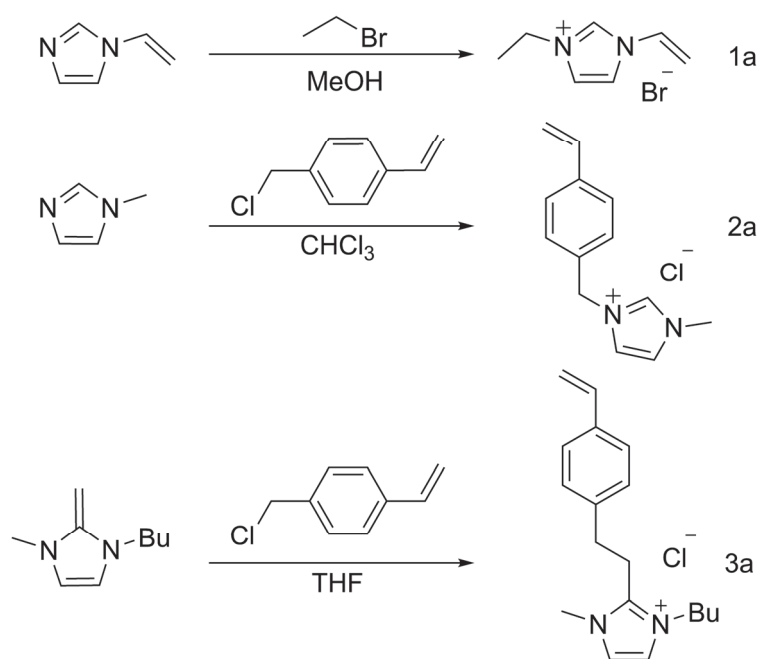


Abbildung 10: Syntheserouten zu den Monomervorläufern 1a, 2a und 3a.

Im Fall von 3a wurde eine Route über 1-Butyl-3-methyl-2-methylenimidazolin genutzt, die potentiell auch für die einfache Synthese einer ganzen Reihe von ähnlichen Monomeren genutzt werden kann. Der Vorteil besteht hier vor allem in der elektrochemischen Stabilität der Produkte, da an der C2-Position kein Proton mehr abstrahiert werden kann. Die Halide wurde anschließend in wässriger Lösung mit $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ einer Salzmetathese-Reaktion unterzogen. Durch mehrfaches Waschen der dabei gebildeten hydrophoben $\text{N}(\text{Tf})_2$ -basierten ionischen Flüssigkeiten mit Milli-Q-Wasser konnten die Halide praktisch vollständig entfernt werden. Alle dabei entstandenen ionischen Flüssigkeiten (1b, 2b, 3b) sind bei Raumtemperatur flüssig. Dies macht sie potentiell interessant für Anwendungen beispielsweise als Additiv für organische Elektrolyte in Lithium-Ionen-Batterien zur Begünstigung der SEI-Bildung. [119]

Die Polymere P1 Poly(3-Ethyl-1-vinylimidazolium) $\text{N}(\text{Tf})_2$, P2 Poly(3-Methyl-1-(4-vinylbenzyl)imidazolium) $\text{N}(\text{Tf})_2$ und P3 Poly(1-Butyl-3-methyl-2-(4-vinylphenethyl)imidazolium) $\text{N}(\text{Tf})_2$ (Abbildung 11) wurden durch freie radikalische Polymerisation erhalten.

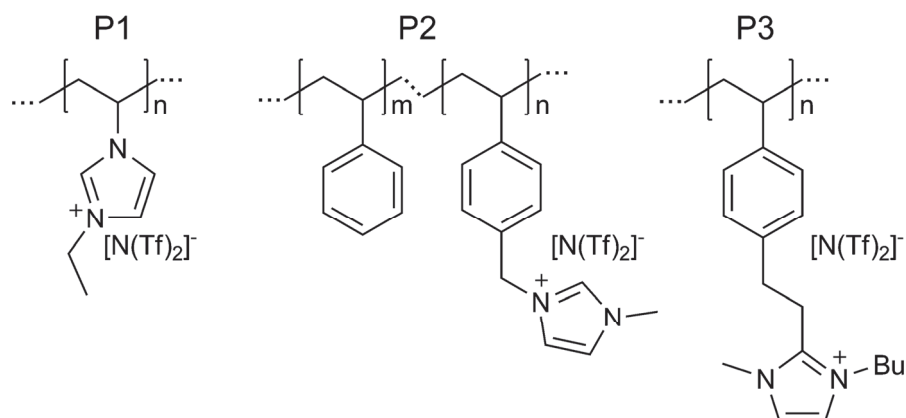


Abbildung 11: Molekülgeometrie der drei untersuchten Polyelektrolyte P1, P2 und P3.

Stabilitätsuntersuchungen

Um Informationen über die elektrochemische Stabilität der RTIL Monomere zu erhalten, wurden Zyklovoltammogramme aufgenommen. Als Stabilitätskriterium wurde dabei eine maximale Stromdichte von $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ definiert. Die resultierenden elektrochemischen Fenster sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Vergleich der elektrochemischen Stabilitätsfenster von 1b, 2b und 3b mit einem Literaturwert für [EMIm]N(Tf)₂. [120] Die zugehörigen Zyklovoltammogramme wurden bei 25 °C und 10 mV/s Vorschubgeschwindigkeit an Pt-Elektroden gegen eine Silber-Pseudoreferenz aufgenommen.

Substanz	Ered (V)	Eox (V)	EW (V)
[EtViIm]N(Tf) ₂ 1b	-1.3	2.5	3.8
[MeVbIm]N(Tf) ₂ 2b	-1.6	1.7	3.3
[BMVpIm]N(Tf) ₂ 3b	-1.4	1.7	3.1
[EMIm]N(Tf) ₂	-2.0	2.1	4.1

Die elektrochemischen Fenster sind für alle untersuchten Vinylmonomere etwas kleiner als für [EMIm]N(Tf)₂. Innerhalb der drei Monomere existiert wiederum ein Stabilitätsgefälle zwischen Monomer 1b ohne aromatischen Benzolring, und 2b sowie 3b mit dieser elektrochemisch weniger stabilen Funktionalität.

Die thermischen Eigenschaften sowohl der Monomere als auch der Polymere wurden mit TGA/DSC Messungen ermittelt. Dabei zeigten die Polymere eine sehr gute thermische Stabilität. Bis 350 °C war bei einer Heizrate von 10 °C/min kein Massenverlust detektierbar.

Die Glasübergangstemperaturen liegen für P1 bei 60 °C und für P2 bei 40 °C. Im Fall von P3 konnte in den DSC Messungen kein Glaspunkt beobachtet werden.

Impedanzmessungen

Bei der Untersuchung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit der Polymere P1, P2 und P3 stellten sich sehr interessante Unterschiede heraus. In der Nyquist-Auftragung für P3 wird für alle gemessenen Temperaturen zwischen 20 °C und 80 °C nur ein Halbkreis beobachtet, welcher dem Ionentransport durch das Volumen zugeordnet wird.

In Abbildung 12 ist eine Arrhenius-Auftragung der Gleichstromionenleitfähigkeit von P3 in Abhängigkeit der reziproken Temperatur gezeigt.

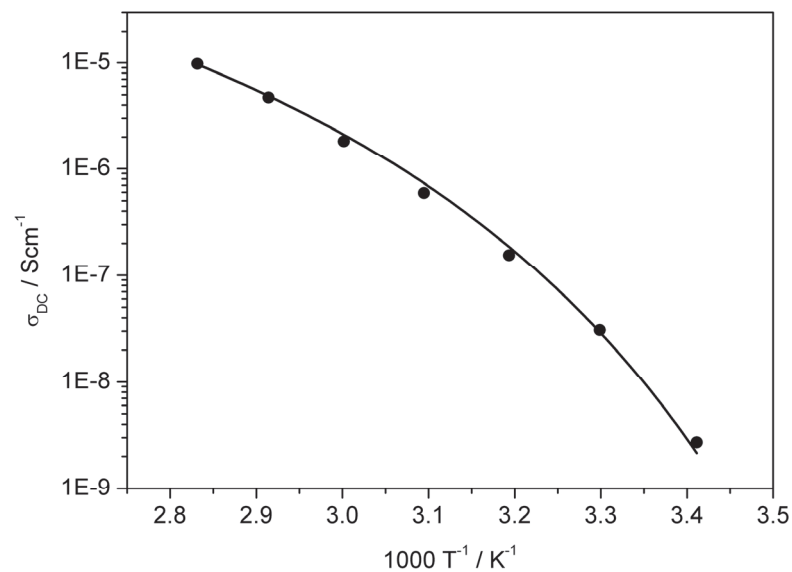


Abbildung 12: Arrhenius-Auftragung der Gleichstromionenleitfähigkeit von P3 (Punkte) mit VFT-Anpassung (Linie).

Der gekrümmte Verlauf entspricht in guter Näherung einem Vogel-Fulcher-Tamman-artigen Verhalten (Gleichung 6.1), wie es für viele Polymere oberhalb des Glaspunktes beobachtet wird.

$$(6.1) \quad \sigma_{DC} = \sigma_0 \exp(-B / (T - T_0))$$

Eine Anpassung von Gleichung 6.1 an die Messdaten ergibt einen Wert für T_0 von -28 °C. Es ist also davon auszugehen, dass die Glasktemperatur unterhalb der Raumtemperatur liegt.

Die Ionenleitfähigkeit des Materials nimmt von $1.2 \cdot 10^{-8} S/cm$ bei 20 °C auf $9.8 \cdot 10^{-6} S/cm$ bei 80 °C zu.

Im Fall von P1 und P2 ergeben sich allerdings bei Temperaturen unterhalb des Glaspunktes zwei Halbkreise in den Nyquist-Plots. (Abbildung 13)

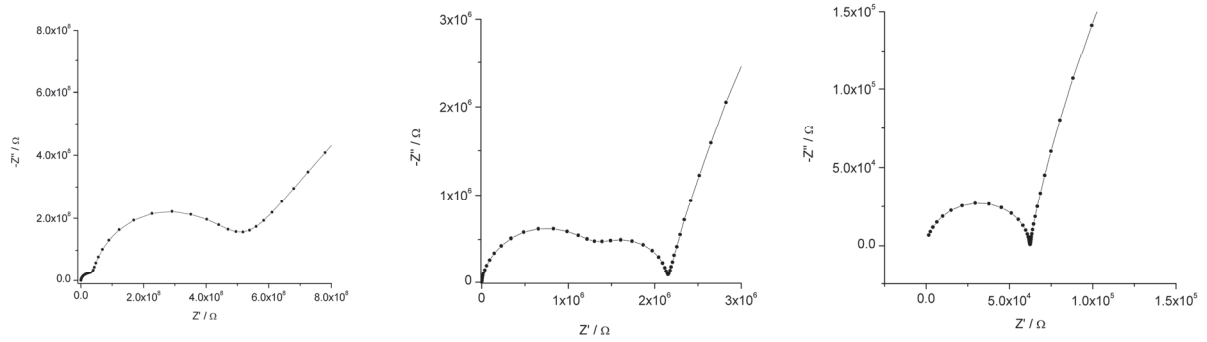


Abbildung 13: Nyquist-Auftragungen der Impedanzspektren von P1 bei verschiedenen Temperaturen: 40 °C (links), 60 °C (mitte) und 80 °C (rechts).

Mittels Anpassungen von zwei R||CPE Elementen in Serie an die Messdaten, konnten über die erhaltenen Widerstandswerte die zugehörigen Leitfähigkeiten berechnet werden. Diese wurden wiederum in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen. (Abbildung 14)

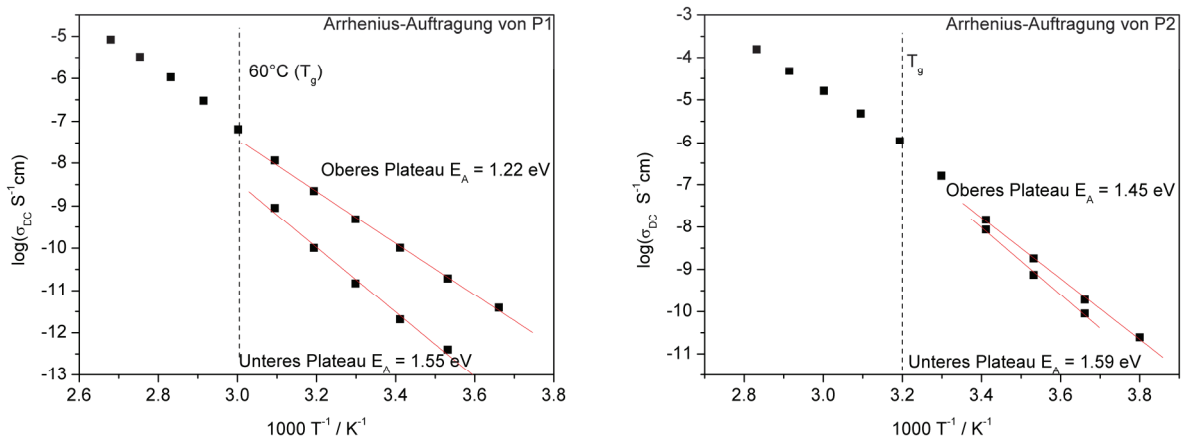


Abbildung 14: Arrhenius-Auftragung der Gleichstromionenleitfähigkeit von P1 (links) und P2 (rechts).

Im Fall von P1 unterscheiden sich die Leitfähigkeiten unterhalb des Glaspunktes um 1-2 Größenordnungen, im Fall von P2 ist dieser Effekt schwächer ausgebildet und macht nur noch etwa eine halbe Größenordnung aus. Die Arrhenius-Gleichung (Gleichung 6.2) wurde an die Messdaten angepasst, um die jeweiligen Aktivierungsenergien zu erhalten.

$$(6.2) \quad \sigma_{dc} \cdot T = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right)$$

Eine mögliche Erklärung für die Ausbildung von zwei Halbkreisen in der Nyquist-Auftragung ist die Koexistenz zweier unterschiedlich leitfähiger Phasen unterhalb des Glaspunktes, beispielsweise einer amorphen und einer kristallinen Phase. Jedoch konnten weder in den DSC-Experimenten, noch unter einem Polarisationsmikroskop oder durch Röntgenstreuung Hinweise auf kristalline Phasen gewonnen werden. Die Abstoßung der Ketten untereinander durch Coulomb-Wechselwirkungen und die radikalisch initiierte Polymerisationsreaktion senken die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung kristalliner Bereiche weiter.

Aus diesen Gründen wird angenommen, dass diese klar voneinander trennbaren Prozesse der Struktur und der Dynamik der vorliegenden Polyelektrolyte geschuldet sind. GPC-Messungen haben ergeben, dass die durchschnittliche Kettenlänge etwa 8-10 Monomereinheiten entspricht, jede davon mit einem kationischen Zentrum. Aufgrund der Größe und der Immobilität der Polykationen können die Materialien insbesondere im festen Zustand als Anionenleiter aufgefasst werden. Es ist daher anzunehmen, dass unterhalb des Glaspunktes zwischen lokalen Bewegungen der Anionen um die Kationen (intrakationische Anionenwanderung) und weitreichenderen Prozessen zwischen verschiedenen ionischen Zentren der Polykationen unterschieden werden kann (interkationische Anionenwanderung). Die Aktivierungsenergie für ersteren Prozess sollte niedriger ausfallen als für den letzteren, da zur Bewegung der Anionen zwischen den Ketten elektrostatische Anziehungskräfte überwunden werden müssen.

Die Unterscheidbarkeit beider Prozesse sollte verschwinden, wenn die Flexibilität der kationischen Zentren zunimmt. Dies ist entweder der Fall, wenn das Polymer über die Glasstemperatur erwärmt wird, oder wenn die Seitenkette flexible Gruppen zwischen Polymergerüst und kationischen Zentren enthält. Daher ist die Ausprägung dieser unterschiedlichen Mechanismen nur unterhalb des Glaspunktes zu beobachten und am stärksten für P1 und überhaupt nicht mehr bei P3.

Um diese Interpretation zu unterstützen, wurde zusätzlich der Realteil der Permittivität betrachtet. (Abbildung 15)

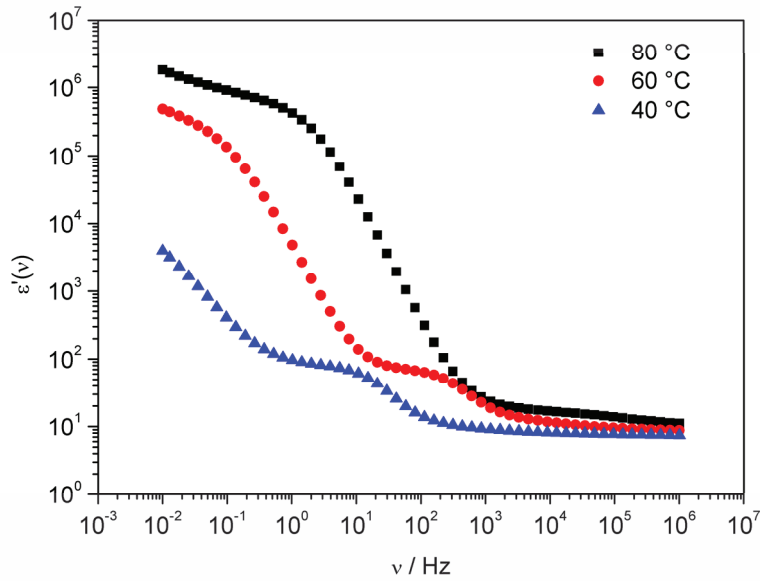


Abbildung 15: Auftragung des Realteils der Permittivität von PI gegen die Frequenz bei 40, 60 und 80 °C.

Bei hohen Frequenzen im Bereich von 10^6 Hz bis 10^4 Hz beträgt $\varepsilon'(\nu) \equiv \varepsilon'(\infty) \approx 10$, was typisch für viele ionische Flüssigkeiten und Glasbildner ist. [121] Bei Temperaturen unterhalb von T_g wird noch ein zweites Plateau mit $\varepsilon'(\nu) \equiv \varepsilon'(0) \approx 100$ im Bereich zwischen 100 Hz und 1 Hz ausgebildet. Die dielektrische Relaxationsstärke $\varepsilon'(0) - \varepsilon'(\infty)$ ist ein Maß für Dipolfluktuationen aufgrund des schnelleren Prozesses. Da unterhalb T_g nur die Anionen mobil sind, berechnet sich deren mittleres Verschiebungsquadrat folgendermaßen: [122]

$$(6.3) \quad \langle \tilde{R}^2(\infty) \rangle_{cr} = \frac{6k_B T \varepsilon_0}{N_v q^2} [\varepsilon'(0) - \varepsilon'(\infty)]$$

Aus Gleichung 6.3 wird für das mittlere Verschiebungsquadrat ein Wert von $\sqrt{\langle \tilde{R}^2(\infty) \rangle_{cr}} \approx 5-6 \text{ \AA}$ erhalten, was in etwa dem Durchmesser eines Imidazoliumkations oder $N(\text{Tf})_2$ -Anions entspricht. Ein Wert dieser Größe wird für die lokale Bewegung der Anionen um ein kationisches Zentrum erwartet.

Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 2 für alle Polymere die Gleichstrom-ionenleitfähigkeiten bei 20 °C dargestellt.

Tabelle 2: Gleichstromionenleitfähigkeiten der drei Polymere P1, P2 und P3 bei 20 °C.

Polymer	$\sigma'_{dc} (20\text{ }^{\circ}\text{C})\text{ }S^{-1}cm$
Poly[EtViIm]N(Tf) ₂ P1	3.2×10^{-11}
Poly[MeVbIm]-co-styrolN(Tf) ₂ P2	3.1×10^{-8}
Poly[BMVpIm]N(Tf) ₂ P3	1.2×10^{-8}

Impedanzmessungen an Polyelektrolyten mit Lithiumsalzen

Nach den grundlegenden Untersuchungen der reinen anionenleitenden Polymere wurden in einem nächsten Schritt Lithiumelektrolyte hergestellt, indem dem am besten leitenden Polymer P2 in verschiedenen Kombinationen und Konzentrationen LiN(Tf)₂, das Zwitterion 1-Methylimidazolium-3-*n*-butansulfonat und monomere ionische Flüssigkeit [EMIm]N(Tf)₂ zugesetzt wurden.

In einem ersten Schritt wurden Mischungen von LiN(Tf)₂ und P2 untersucht. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, wurde der Molenbruch des zugesetzten LiN(Tf)₂ als Bezugsgröße gewählt:

$$(6.4) \quad x_{(Li^+)} = \frac{n_{(LiN(Tf)_2)}}{\sum n_{(Additive)} + n_{(Monomereinheiten)}}$$

Mit Additiven sind in dieser Gleichung alle dem reinen Polyelektrolyten zugesetzten Substanzen gemeint, das heißt das Lithiumsalz und gegebenenfalls auch die Zwitterionen. Die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen sind in Abbildung 16 dargestellt.

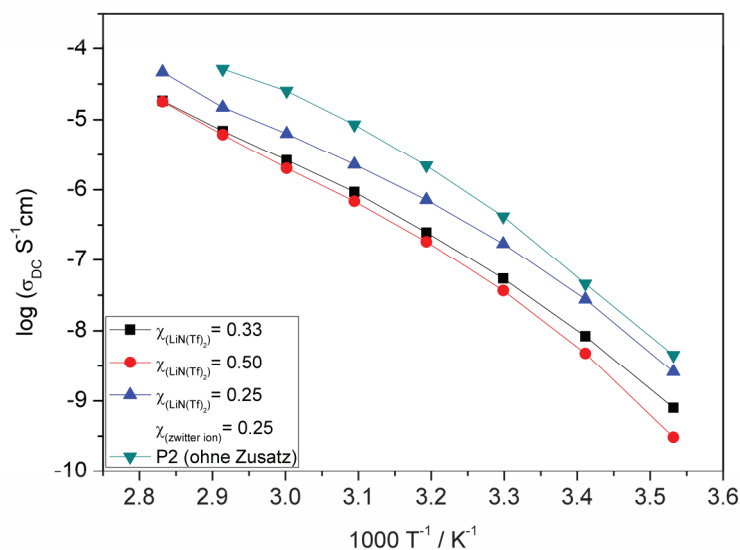


Abbildung 16: Arrhenius-Auftragung der Gleichstromionenleitfähigkeit von P2-basierten Lithiumelektrolyten im Vergleich mit reinem P2.

Hier ist deutlich zu sehen, dass die Leitfähigkeit mit steigendem Salzgehalt abnimmt, da sich die Coulomb-Wechselwirkungen verstärken und somit auch die Viskosität der Materialien steigt. Nach Zugabe des Zwitterions kann die Leitfähigkeit auch mit Lithiumsalz fast auf das Niveau des reinen Polymers erhöht werden. Dies liegt wahrscheinlich an der Sulfonatgruppe, die bezüglich der Komplexbildung von Lithiumionen [123,124,125] in Konkurrenz zu den N(Tf)₂ Anionen tritt. [126,127,128,129,130]

Um die Grundleitfähigkeit der Lithiumelektrolyte über den Wert des reinen Polymers P2 hinaus zu steigern, wurden in einem nächsten Schritt unterschiedliche Konzentrationen ionischer Flüssigkeit zugesetzt. Dazu wurden zwei verschiedene Verhältnisse zwischen der Stoffmenge der Imidazolium-Kationen der ionischen Flüssigkeit und der Stoffmenge der Imidazolium-Kationen der Polyelektrolyte eingestellt. Dieses Verhältnis $n(Im_{Mono})/n(Im_{Poly})$ betrug einmal 0,15 (entsprechend 0,13 % n/n oder 10 % m/m) und einmal 0,04 (entsprechend 0,04 % n/n oder 3 % m/m).

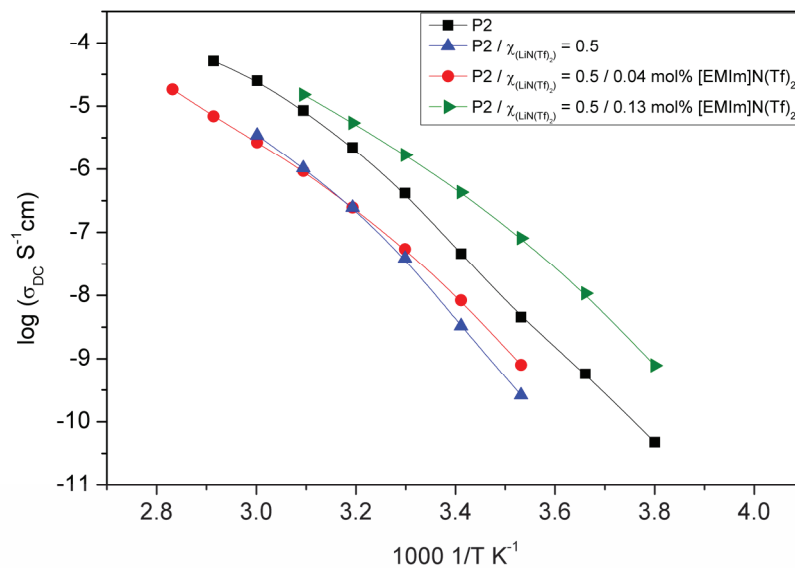


Abbildung 17: Arrhenius-Auftragung der Gleichstromionenleitfähigkeit von P2-basierten Lithiumelektrolyten, vor und nach der Zugabe von [EMIm]N(Tf)₂.

Wie in Abbildung 17 zu erkennen ist, bewirkt die Zugabe von 3% (m/m) IL praktisch keinen Effekt auf die Leitfähigkeit, wohingegen die Zugabe von 10% (m/m) IL eine Steigerung in der Leitfähigkeit von etwa 2 Größenordnungen ausmacht. Dabei bleiben die mechanischen Eigenschaften des reinen Polymers weitgehend erhalten, die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur liegt allerdings in der Größenordnung von 10^{-6} S/cm und damit noch etwas zu niedrig, um in Lithium-Ionen-Batterien Einsatz finden zu können.

Erklärung der Eigenleistung

Alle dargestellten wissenschaftlichen Arbeiten wurden von mir durchgeführt. Lisa Rossrucker hat im Rahmen eines Praktikums während ihres Masterstudiengangs unter meiner Anleitung Messungen an den Polyelektrolyten P1 und P2 reproduziert, sowie Messungen an den mit ionischen Flüssigkeiten versetzten Lithiumelektrolyten durchgeführt. Erste proof-of-principle Synthesen der Polyelektrolyte und Übersichtsmessungen an den reinen Polymeren sowie an Mischungen mit Lithiumsalz wurden bereits während meiner Diplomarbeit [10] durchgeführt. Das Manuskript wurde von mir verfasst, ich übernahm außerdem die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Fachzeitschrift. Herr Prof. Dr. B. Roling und Herr Prof. Dr. J. Sundermeyer haben das Projekt als Hauptbetreuer und Ideengeber begleitet. Darüber hinaus haben sie mit mir die Ergebnisse intensiv diskutiert.

5.2. Synthese neuer Lithiumsalze mit Pentafluorphenylamid-basierten Anionen und die Untersuchung ihrer thermischen und elektrochemischen Eigenschaften

Zeitschrift für Physikalische Chemie 226 (2012) 377-390

Synthesis of Novel Lithium Salts containing Pentafluorophenylamido-based Anions and Investigation of their Thermal and Electrochemical Properties

Benedikt Huber*, Thomas Linder, Kristof Hormann, Till Frömling, Jörg Sundermeyer and Bernhard Roling

In dieser Arbeit wurden zunächst drei neue Lithiumsalze mit perfluorierten Anionen synthetisiert. Es handelte sich dabei um die in Abbildung 18 und Abbildung 19 gezeigten Spezies Lithium-bis(pentafluorphenyl)amid $\text{LiN}(\text{Pfp})_2$, Lithium-pentafluorphenyl trifluormethyl-sulfonylimid $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf})$ und Lithium-pentafluorphenyl-nonafluorbutyl-sulfonylimid $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$. $\text{LiN}(\text{Pfp})_2$ ist dabei durch eine Reaktion von Lithiumamid (LiNH_2) mit Hexafluorbenzol (C_6F_6), gefolgt von einer Behandlung des als Zwischenprodukt entstehenden Bis(pentafluorphenyl)amins mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid LiHMDS in Toluol zugänglich.

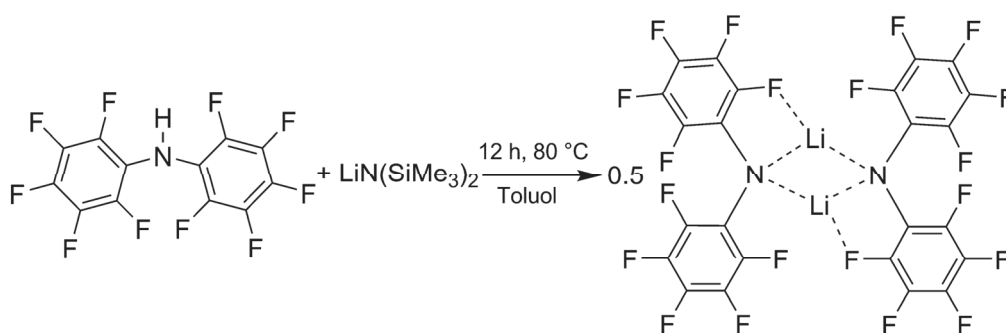


Abbildung 18: Synthese von $\text{LiN}(\text{Pfp})_2$.

Da $\text{LiN}(\text{Pfp})_2$ mit einer per Thermogravimetrie (TGA) ermittelten Zersetzungstemperatur von $108\text{ }^\circ\text{C}$ nicht annähernd so stabil ist wie das als Vergleichssubstanz herangezogene kommerzielle $\text{LiN}(\text{Tf})_2$, wurden die beiden von asymmetrischen Sulfonamiden [131] abgeleiteten Salze $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf})$ und $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$ hergestellt.

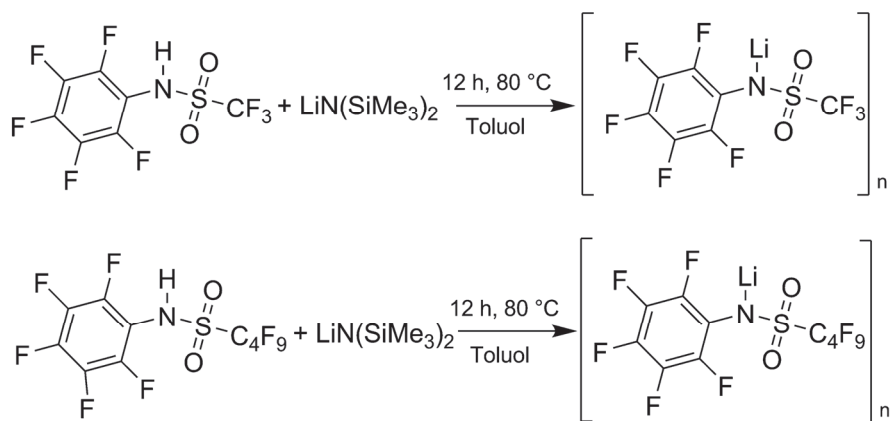


Abbildung 19: Synthese von $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf})$ (oben) und $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$ (unten).

In einer ersten Serie von Untersuchungen wurden die thermischen sowie die Hydrolyseeigenschaften aller neuen Salze bestimmt. Nach Auswertung von NMR-Experimenten, in denen jeweils Lösungen der Salze in DMSO mit Wasser versetzt wurden, konnten keine Hydrolyseprodukte festgestellt werden. Bei der per TGA untersuchten thermischen Stabilität zeigten sich jedoch deutliche Unterschiede. Die beiden asymmetrischen Sulfonimide $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf})$ und $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$ zeigen im Vergleich zu $\text{LiN}(\text{Pfp})_2$ erst bei 307°C beziehungsweise bei 316°C Zersetzungserscheinungen, was sie für Elektrolytanwendungen interessant macht. Sie wurden außerdem per DSC-Analyse auf Phasenübergänge untersucht. Im Temperaturbereich zwischen 20°C und ihrer Zersetzung konnten jedoch keine Phasenumwandlungen beobachtet werden.

Die elektrochemischen Eigenschaften der beiden thermisch stabilsten Salze und von $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ wurden mittels Impedanzspektroskopie und Zyklovoltammetrie, sowohl an den reinen Salzen als auch an Lösungen dieser Salze in Alkylcarbonat-Gemischen, bestimmt.

Ergebnisse der Festkörpermessungen

In Abbildung 20 ist eine Arrhenius-Auftragung der Gleichstromionenleitfähigkeit der drei Salze dargestellt. Im Temperaturbereich der Messungen nimmt die Ionenleitfähigkeit in der Reihenfolge $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf}) > \text{LiN}(\text{Tf})_2 > \text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$ ab.

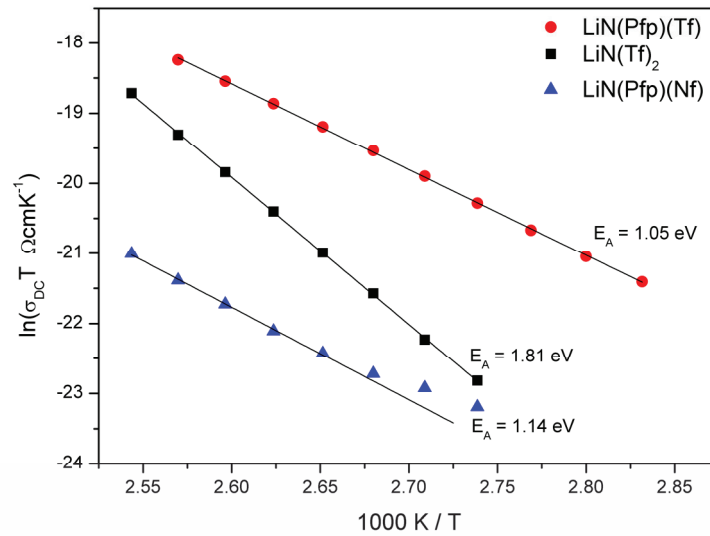


Abbildung 20: Arrheniusauftragung der Gleichstromionenleitfähigkeit von LiN(Pfp)(Tf), LiN(Pfp)(Nf) und LiN(Tf)₂.

An die oben gezeigten Messwerte wurde die Arrhenius-Gleichung (Gl. 6.2) angepasst.

Die Salze zeigen ein typisches Arrhenius-Verhalten, mit Ausnahme von LiN(Pfp)(Nf) bei tiefen Temperaturen. Die Aktivierungsenergie nimmt in der Reihenfolge $\text{LiN(Tf)}_2 > \text{LiN(Pfp)(Nf)} \approx \text{LiN(Pfp)(Tf)}$ ab. Bemerkenswerterweise zeigt das Salz mit der niedrigsten Leitfähigkeit eine sehr ähnliche Aktivierungsenergie wie das Salz mit der höchsten Leitfähigkeit. Dieses Ergebnis lässt auf große Unterschiede in den präexponentiellen Faktoren A schließen. In Tabelle 3 sind die jeweiligen Parameter der Arrhenius-Anpassung und die Ionenleitfähigkeiten bei 100 °C aufgeführt.

Tabelle 3: Ergebnisse der Arrheniusanpassung und Ionenleitfähigkeiten bei 100 °C.

Substanz	E_A / eV	$\ln(A / \Omega\text{cmK}^{-1})$	$\sigma_{\text{dc}}(100\text{ °C}) / \text{Scm}^{-1}$
LiN(Tf) ₂	1.81 ± 0.010	34.6 ± 0.3	$1.15 \cdot 10^{-12}$
LiN(Pfp)(Tf)	1.05 ± 0.006	13.1 ± 0.2	$8.80 \cdot 10^{-12}$
LiN(Pfp)(Nf)	1.14 ± 0.027	12.5 ± 0.8	$3.65 \cdot 10^{-13}$

Um den Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und dem logarithmischen Vorfaktor der Arrhenius-Gleichung besser studieren zu können, sind diese in Abbildung 21 gegeneinander aufgetragen.

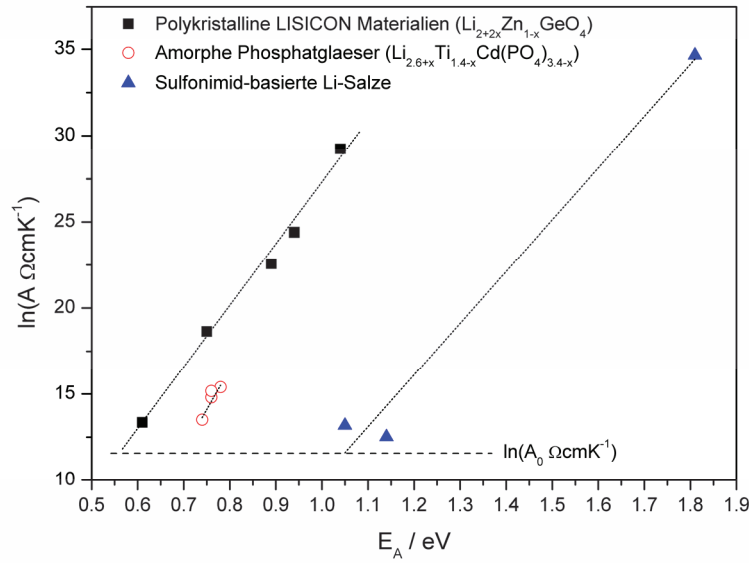


Abbildung 21: Meyer-Neldel-Auftragung der präexponentiellen Faktoren und der Aktivierungsenergien. Zum Vergleich sind auch Literaturdaten für amorphe Phosphatgläser [132] und polykristalline LISICON-Materialien [133] gezeigt.

Die zwei neuen Lithiumsalze weisen sowohl ähnliche Aktivierungsenergien als auch ähnliche präexponentielle Faktoren auf, wohingegen LiN(Tf)_2 mit seiner höheren Aktivierungsenergie auch einen höheren präexponentiellen Faktor besitzt.

Solch ein Verhalten steht im Einklang mit einem von Meyer und Neldel 1937 beschriebenen Zusammenhang (Gl. 6.5), der häufig innerhalb einer Familie von Ionenleitern Gültigkeit besitzt. [133,132,134,135,136]

$$(6.5) \quad \log(A) = \alpha \cdot E_A + \beta$$

Ein Material folgt der Meyer-Neldel-Regel, wenn die überwiegende Mehrheit der Ionen in tiefen Potentialmulden sitzt und es daher thermischer Aktivierung bedarf, um mobile Spezies zu erzeugen. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung mobiler Zwischengitter-Ionen oder Leerstellen in Kristallen. In solchen Fällen kann die Aktivierungsenergie beschrieben werden als die Summe aus dem Beitrag, der zur Aktivierung der Ionen aus ihren Potentialmulden heraus notwendig ist, E_A^{akt} , und dem Beitrag der zur Migration der aktivierten Ionen notwendig ist, E_A^{mig} .

$$(6.6) \quad E_A = E_A^{\text{akt}} + E_A^{\text{mig}}$$

Neben der Aktivierungsenergie spielt bei solchen Ionenleitungsprozessen aber immer auch die Aktivierungsentropie eine Rolle, die folgendermaßen in den präexponentiellen Faktor A eingeht:

$$(6.7) \quad A = \frac{N_V \cdot e^2 \cdot a^2 \cdot \nu_0}{6 k_B} \cdot \exp\left(\frac{S_A^{akt}}{k_B}\right) = A_0 \cdot \exp\left(\frac{S_A^{akt}}{k_B}\right)$$

Setzt man in Gleichung 6.7 typische Werte für die einzelnen Parameter ein, so erhält man $\ln(A_0 \cdot \Omega \text{ cm/K}) \approx 11.5$ [134]. Die Meyer-Neldel-Regel basiert wiederum auf der Annahme, dass

$$(6.8) \quad S_A^{akt} = \frac{E_A^{akt}}{T_0}$$

gilt. Dieser Zusammenhang in Gleichung 6.8 impliziert, dass die freie Energie für die Aktivierung der Ionen bei T_0 gegen null geht. Aus den Gleichungen (6.6) bis (6.8) folgt nun Gleichung (6.9):

$$(6.9) \quad \ln(A) = \ln(A_0) + \frac{E_A - E_A^{mig}}{kT_0}$$

Diese könnte nun verwendet werden, um die Parameter E_A^{mig} und T_0 aus experimentellen Daten zu extrahieren. Die Messdaten zeigen aber eher quantitatives Meyer-Neldel-Verhalten. Dies deutet darauf hin, dass die Struktur und die Ionenleitungsmechanismen der Salze sich nicht ähnlich genug sind, um exaktes Meyer-Neldel-Verhalten hervorzurufen.

Aus diesem Grund können keine exakten Werte für E_A^{mig} und T_0 berechnet werden. Es ist allerdings möglich, die Aktivierungsentropie mit Hilfe von Gleichung (6.7) zu berechnen. Dabei erhält man einen Wert von $S_A^{akt} = 23.14 \cdot k_B$ für $\text{LiN}(\text{Tf})_2$. Im Fall der beiden anderen Lithiumsalze $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf})$ und $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$ erhält man vernachlässigbare Werte sowohl für die Energie - als auch die Entropiebeiträge.

Diese Ergebnisse deuten auf einen Zusammenhang zwischen der Aktivierungsentropie und der Symmetrie der Anionen hin. Das $\text{N}(\text{Tf})_2$ -Anion ist das symmetrischste der Reihe und sollte daher zu einer hohen Packungsdichte der Ionen im Kristall führen. Eine hohe Packungsdichte ist wiederum vorteilhaft für die Koordinierung von Sauerstoffatomen der Anionen an die Lithiumkationen und damit auch für das Auftreten von wohldefinierten

Gitterplätzen mit niedrigen potentiellen Energien. Im thermischen Gleichgewicht sollte die Entropie der Lithiumionen auf diesen Plätzen relativ niedrig sein. Nach thermischer Aktivierung wandern Lithiumionen auf Zwischengitterplätze und Leerstellen können ausgebildet werden, was zu einer Erhöhung der potentiellen Energie und der Konfigurationsentropie führt. Dies schlägt sich in einer hohen Aktivierungsenergie und einer hohen Aktivierungsentropie für die Leitung von Lithiumionen in $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ nieder.

Der Austausch der symmetrischen $\text{N}(\text{Tf})_2$ -Anionen durch die unsymmetrischen Vertreter $(\text{Pfp})(\text{Tf})$ und $(\text{Pfp})(\text{Nf})$ sollte in einer höheren potentiellen Energie und Konfigurationsentropie resultieren. Als Folge davon sollte dann die Aktivierungsenergie und Entropie für den Lithiumtransport geringer sein, was sich mit den experimentellen Daten deckt. Wie bereits erwähnt, zeigt $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf})$ im Vergleich der Salze die höchste Leitfähigkeit in dem untersuchten Temperaturbereich. Die Lithium-Ionen-Koordination in diesem Material scheint daher deutlich schwächer zu sein als in $\text{LiN}(\text{Tf})_2$.

Elektrochemische Messungen an Salzlösungen

Neben den festen Proben wurden auch Lösungen der Salze in einem Gemisch aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat mit einem Massenverhältnis von 1:3 und einer Konzentration von 0,1 mol/L untersucht. Die elektrochemische Stabilität der Substanzen in einem für Batterieelektrolyte typischen Lösungsmittel wurde mittels Zyklovoltammetrie untersucht. Die erhaltenen Zyklovoltammogramme sind in Abbildung 22 gezeigt.

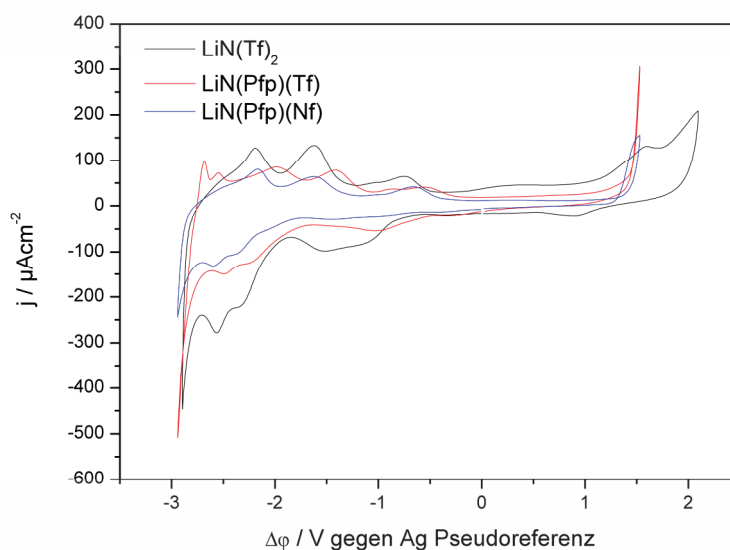


Abbildung 22: Zyklovoltammogramme von LiN(Pfp)(Tf), LiN(Pfp)(Nf) und LiN(Tf)₂ (0,1 mol/L in EC/DMC 1:3 bei 20 °C und 20 mV/s Vorschubgeschwindigkeit an Pt-Elektroden).

Diese Lösungen wurden ebenso durch impedanzspektroskopische Messungen auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Leitfähigkeit und elektrochemische Stabilität von Lithiumelektrolyten (0,1 mol/L in EC/DMC 1:3) bei 20 °C.

Substanz	$\sigma_{dc} / \text{mS cm}^{-1}$	elektrochemisches Fenster / V
LiN(Tf) ₂	3.28	4.9
LiN(Pfp)(Tf)	1.30	4.2
LiN(Pfp)(Nf)	1.96	4.2

Aufgrund der relativ hohen kapazitiven Untergrundströme wurde zur Ermittlung des elektrochemischen Fensters eine Grenzstromdichte von 200 µA/cm² angenommen. Mit diesem Grenzwert ergibt sich ein Stabilitätsbereich für die neuen Salze, der mit 4,2 V etwa 700 mV unter dem von LiN(Tf)₂ mit 4,9 V liegt, was für die Anwendung als Elektrolyt in den meisten Lithium-Ionen-Batterien jedoch immer noch ausreichend ist. Das kleinere elektrochemische Fenster der neuen Salze wird wahrscheinlich durch die eingeführte aromatische Gruppe bedingt, obwohl die Elektronendichte an dieser Stelle durch den $-I$ Effekt der Fluorsubstituenten deutlich herabgesetzt wird. Die etwas niedrigere Leitfähigkeit im Vergleich zu LiN(Tf)₂ geht höchstwahrscheinlich auf die gleiche Ursache in Form der

eingeführten Pfp-Gruppe zurück, denn diese ist deutlich voluminöser als die Tf-Gruppe im LiN(Tf)_2 und wirkt sich somit über den Ionenradius negativ auf den Diffusionskoeffizient aus.

Erklärung der Eigenleistung

Der überwiegende Teil der dargestellten wissenschaftlichen Arbeiten wurde von mir durchgeführt. Thomas Linder hat die zugrundeliegende Syntheseroute in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Sundermeyer entwickelt. Ich habe die Synthese der Lithiumsalze LiN(Pfp)(Tf) und LiN(Pfp)(Nf) in Anlehnung an diese Vorarbeiten und unter Verwendung der von Thomas Linder bereitgestellten H-Säuren der neuen Anionen durchgeführt. Thomas Linder hat außerdem die Untersuchungen bezüglich des Hydrolyseverhaltens der Salze und die Analyse der thermischen Zersetzung von LiN(Pfp)_2 durchgeführt. Kristof Hormann hat im Rahmen eines Praktikums während seines Masterstudienganges unter meiner Anleitung einige der Festkörpermessungen durchgeführt. Till Frömmling hat die thermogravimetrische Analyse der (Pfp)-Salze durchgeführt. Ein Teil der dargestellten Arbeiten wurde von mir bereits während meiner Diplomarbeit [10] durchgeführt. Dazu gehört die Synthese der Salze und die Messung der Salzlösungen.

Das Manuskript wurde zum größten Teil von mir verfasst, kleinere Passagen im Zusammenhang mit ihren wissenschaftlichen Beiträgen stammen von Thomas Linder und Till Frömmling. Ich übernahm außerdem die wissenschaftliche Korrespondenz mit der Zeitschrift für Physikalische Chemie. Herr Prof. Dr. J. Sundermeyer und Herr Prof. Dr. B. Roling haben das Projekt als Hauptbetreuer und Ideengeber begleitet. Darüber hinaus haben sie mit mir die Ergebnisse intensiv diskutiert.

5.3. Entwicklung von elektrochemischen Mikromesszellen

Nachrichten aus der Chemie 60 (2012) 1213-1214.

“Mikromesszelle für die Elektrochemie“

Benedikt Huber*, Marcel Drüschler, Bernhard Roling

Um die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Messungen durchführen zu können, mussten zunächst geeignete elektrochemische Messzellen entwickelt werden. Keines der zurzeit kommerziell erhältlichen Systeme gestattet die Verwendung von Substanzmengen im Bereich von Mikrolitern oder Milligramm bei gleichzeitiger schneller und präziser Temperierung. Um sowohl die Charakterisierung der viskosen IL-Monomere (Abschnitt 5.1), der festen Polymere und darüber hinaus auch der flüssigen und leichtflüchtigen Lithium-Salzlösungen (Abschnitt 5.2) durchführen zu können, wurde ein flexibles Messsystem benötigt.

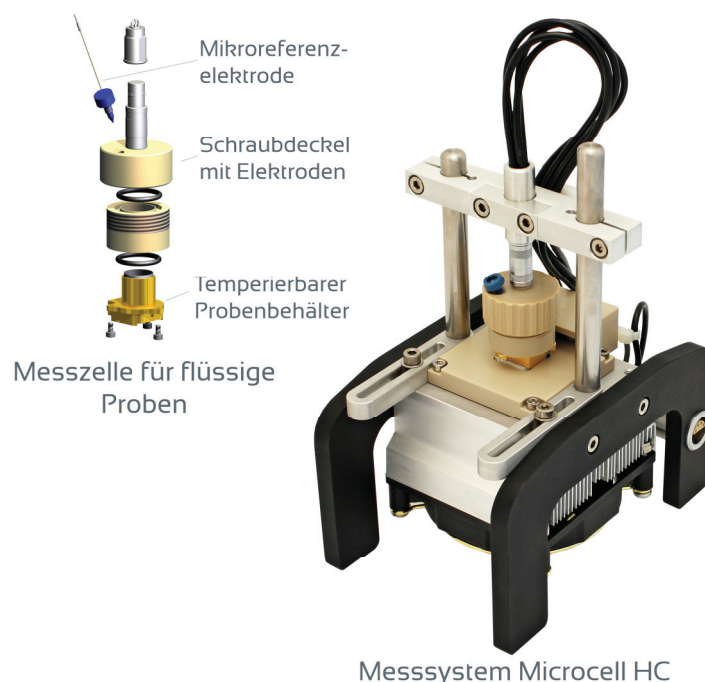


Abbildung 23: Links: Messzelle für flüchtige Flüssigelektrolyte, rechts: Messsystem Microcell HC (ohne Temperaturregler), bestehend aus temperierbarer Plattform und aufgesteckter Messzelle.

In Abbildung 23 ist der grundlegende Aufbau des Messsystems dargestellt. Das System ist modular aufgebaut, sodass Probenwechsel schnell und mit geringem Aufwand möglich sind. Die Basis des Systems stellt dabei eine temperierbare Plattform dar, welche mittels eines Peltierelements schnell und präzise beheizt oder gekühlt werden kann. Die komplette Mess- und Regelelektronik ist in einem separaten Gehäuse untergebracht, dadurch kann die Basis flexibel und platzsparend eingesetzt werden, beispielsweise innerhalb von Handschuhboxen. Auf die temperierbare Plattform werden die eigentlichen Herzstücke des Systems – die Messzellen – aufgesteckt. Über das Stecksystem werden Elektroden und Temperatursensoren kontaktiert. Auf diese Weise können alle Messungen unter präziser Temperaturkontrolle von $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einem Bereich von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden.

Um der Vielfalt der zu untersuchenden flüssigen, gelartigen und festen Materialien gerecht zu werden, stehen eine Reihe verschiedener Messzellen zur Verfügung. Bei den Messzellen für Flüssigelektrolyte beträgt das minimal benötigte Probenvolumen zwischen $20\text{ }\mu\text{l}$ und $0,8\text{ mL}$. Dabei kann grundsätzlich zwischen einer offenen Variante mit variabler Zellgeometrie für nicht flüchtige oder schwer flüchtige Proben und einer geschlossenen Variante für flüchtige Proben gewählt werden. Durch das spezielle Stecksystem lassen sich die einzelnen Messzellen sehr schnell austauschen, wodurch ein Probenwechsel in wenigen Minuten abgeschlossen ist. Es können somit in kurzer Zeit mehrere Flüssigelektrolyte charakterisiert werden oder auch aufeinanderfolgende Messungen an flüssigen, gelartigen und festen Proben durchgeführt werden. Damit wird neben erheblich verkürzten Messzeiten im Vergleich zu einfachen elektrochemischen Messzellen eine deutlich höhere Diversität im Hinblick auf die Untersuchung unterschiedlicher Elektrolytklassen erreicht.

Bevor jedoch unbekannte Proben gemessen wurden, fanden Vergleichsmessungen an Elektrolyten mit bekannter Leitfähigkeit statt. In Abbildung 24 sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Es wurde mit *N*-Butyl-*N*-methyl-pyrrolidinium tris(pentafluorethyl)-trifluorphosphat [$\text{Pyr}_{1,4}\text{FAP}$] eine elektrochemisch sehr stabile ionische Flüssigkeit, mit LP30 (1 mol/L LiPF_6 in EC/DMC 1:1 w/w) ein Standard-Elektrolyt für Lithium-Ionen-Batterien und mit einem wässrigen KCl-Leitfähigkeitsstandard verschiedene kommerziell erhältliche Systeme untersucht. Die Messwerte wurden zwischen $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen. Das Elektrolytvolumen der ionischen Flüssigkeit betrug $40\text{ }\mu\text{L}$, von den anderen Elektrolyten wurden $800\text{ }\mu\text{L}$ verwendet. Die Aufnahme der Messdaten und die Auswertung erfolgte wie in [69].

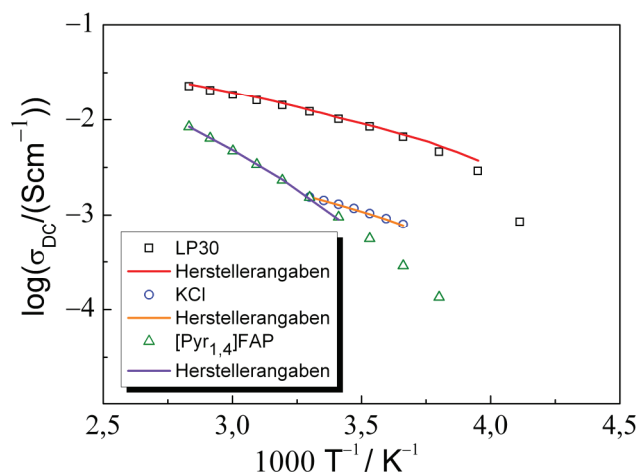


Abbildung 24: Temperaturabhängige Gleichstrom-Ionenleitfähigkeiten verschiedener Elektrolyte und Vergleich mit Herstellerangaben.

Für viele elektrochemische Methoden ist die Potentialkontrolle der Arbeitselektrode eine zwingende messtechnische Voraussetzung, siehe dazu auch Abschnitt 2.3. Die Konstruktion einer miniaturisierten Referenzelektrode für Messungen an kleinen Elektrolytmengen stellt eine Herausforderung dar, die durch ein System auf Kapillarbasis gelöst wurde. (Abschnitt 5.4 und [91]). Diese Referenzelektroden können an verschiedene Elektrolytsysteme angepasst werden. Bei Untersuchungen an nicht-wässrigen Elektrolyten erlauben sie nach einer Messung beispielsweise an Ferrocen auch einen Bezug der Messdaten zu von der IUPAC anerkannten Potentialskalen.

Die Kombination aus dieser neu entwickelten elektrochemischen Messzelle und den speziell abgestimmten Mikro-Referenzelektroden ermöglichte nicht nur die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Messungen. Aufgrund der Flexibilität des gesamten Systems konnten in Zusammenarbeit mit M. Drüschler individuelle Messaufbauten für Grenzflächenuntersuchungen konstruiert werden. Dabei kamen sowohl massive Gold-Einkristalle als auch dünne, auf Glimmer aufgedampfte Goldschichten als Arbeitselektrode zum Einsatz. Die Oberfläche lag jeweils in (111)-Orientierung vor. Auf diese Weise konnten sehr umfangreiche Untersuchungen der differentiellen Doppelschichtkapazität der Grenzfläche zwischen diesen Goldelektroden und ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden. Die von M. Drüschler sowohl unter Potential- als auch unter Temperaturkontrolle ausgeführten Messungen haben viele neue und interessante Ergebnisse geliefert, die unter anderem in folgenden Publikationen veröffentlicht wurden: [108,109,110,111]

Erklärung der Eigenleistung

Die grundlegende Konstruktion des Systems mit Peltier-Element in der Plattform, darauf aufgesetztem Messtiegel und von oben eingetauchten Elektroden stammt von mir. Die auf diesem Grundsystem aufbauenden Weiterentwicklungen, wie neue Messzellen für Grenzflächenuntersuchungen, Festkörper und flüchtige Proben sowie Schutzschaltungen, wurden zu gleichen Teilen von M. Drüschler, den Werkstätten des Fachbereichs (Elektronik und Feinmechanik) und mir geleistet. Die gezeigten Testmessungen wurden zu gleichen Teilen von M. Drüschler und mir durchgeführt.

Das Manuskript wurde von mir verfasst, ich übernahm eigenständig die Korrespondenz mit dem Verlag (Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V.). Herr Prof. Dr. B. Roling hat die Arbeit betreut und die Ergebnisse eingehend mit mir diskutiert.

5.4. Entwicklung von Ag/Ag^+ Mikroreferenzelektroden für elektrochemische Messungen in ionischen Flüssigkeiten

Electrochimica Acta 56 (2011) 6569-6572

*Development of a Ag/Ag^+ micro-reference electrode for
electrochemical measurements in ionic liquids*

Benedikt Huber* and Bernhard Roling

In dieser Arbeit berichten wir über neue miniaturisierte Ag/Ag^+ Referenzelektroden, die speziell für elektrochemische Messungen an ionischen Flüssigkeiten entwickelt wurden. Um kontaminationssensible Untersuchungen, wie beispielsweise Messungen der differentiellen Doppelschichtkapazität an einer Elektroden-Elektrolytgrenzfläche unter Potentialkontrolle durchführen zu können, wurde eine geeignete Referenzelektrode benötigt, die ein ausreichend stabiles Bezugspotential bereitstellt. Außerdem sollten die Abmessungen klein genug sein, um sie in der elektrochemischen Messzelle „Microcell HC“ verwenden zu können. Zur Minimierung des Fremdioneneintrages zu minimieren, wurde $\text{AgN}(\text{Tf})_2$ in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$ als Referenzelektrolyt gewählt.

Zunächst wurde das benötigte Silbersalz synthetisiert. Dazu wurde Silbercarbonat mit $\text{H-N}(\text{Tf})_2$ zu $\text{AgN}(\text{Tf})_2$ umgesetzt. Dieses wurde anschließend mit einer Konzentration von 10 mmol/L in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$ gelöst. Der Aufbau der Referenzelektroden ist in Abbildung 25 gezeigt.

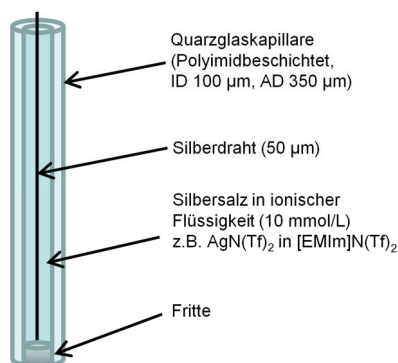


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Referenzelektrode für elektrochemische Messungen in ionischen Flüssigkeiten.

Nach dem Spülen der Kapillaren mit 2-Propanol wurden diese für wenige Sekunden in ein Gemisch aus Kaliwasserglas und Formamid (4:1) getaucht. [137] Dieses Gemisch vernetzte während der darauffolgenden Minuten innerhalb der Kapillare, wodurch eine durchgängige, makroporöse Fritte entstand. Die Qualität der Fritten wurde mittels SEM-Aufnahmen überprüft. Ein repräsentativer Bildausschnitt ist in Abbildung 26 gezeigt. Hier ist zum einen die gleichmäßige und durchgängige Porenstruktur der Fritte zu erkennen, zum anderen wird der spaltfreie Übergang zur Kapillareninnenwand deutlich. Die Stabilität der Fritte in der Kapillare wird durch die kovalente Anbindung an die OH-Gruppen der Glasoberfläche beim Polymerisationsprozess entscheidend begünstigt.

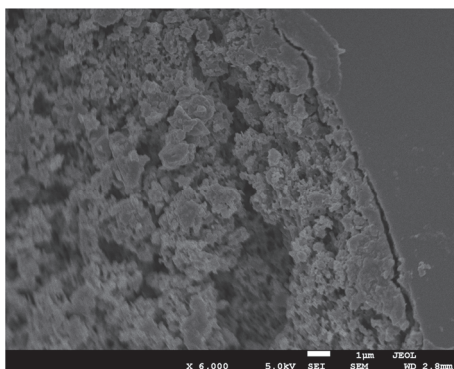


Abbildung 26: SEM-Aufnahme des mit einer Fritte versehenen Endes einer Mikroreferenzelektrode.

In die auf diese Weise vorbereiteten Kapillaren wurde anschließend ein Silberdraht (50 μm Durchmesser) eingeführt und der gesamte Innenraum mit Elektrolytlösung gefüllt.

Pseudoreferenzelektroden werden in vielen Publikationen [92-107] als nicht ausreichend stabil in ionischen Flüssigkeiten bezeichnet. Bond und Lay gehören allerdings zu den wenigen Gruppen, die in einer Publikation konkrete Potentialdrifts angeben [138]. Daher wurde

zunächst anhand einer Pt-Pseudoreferenzelektrode die mögliche Schwankung des Bezugspotentials durch eine Messung gegenüber Ferrocen $[\text{Fc}]/[\text{Fc}]^{+/0}$ bestimmt.

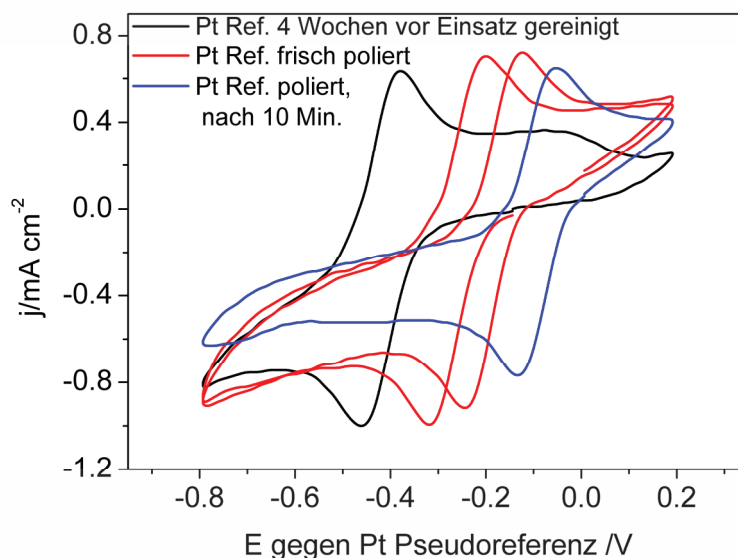


Abbildung 27: Zyklovoltammogramme von $[\text{Fc}]/[\text{Fc}]^{+/0}$ (10 mmol/L) in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$. Gemessen an Pt-Elektroden gegen Pt-Pseudoreferenz. Schwarze Kurve: Unbehandelter Pt-Draht. Rote Kurve: Frisch polierte Pt-Referenz. Blaue Kurve: Polierte Pt-Referenz nach 10 Minuten.

In Abbildung 27 sind die Resultate unterschiedlicher Elektrodenbehandlung dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt ein Zyklovoltammogramm unter Verwendung einer seit vier Wochen unbehandelten Pt-Pseudoreferenzelektrode. Die rote Kurve wurde mit derselben Referenzelektrode aufgenommen, allerdings wurde diese unmittelbar vor ihrer Verwendung poliert und mit Aceton gesäubert. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Lage des Halbstufenpotentials des $[\text{Fc}]/[\text{Fc}]^{+/0}$ Redoxprozesses auf der Potentialskala zu positiveren Werten hin verschiebt. Darüber hinaus wird ersichtlich, dass selbst innerhalb des Durchlaufes von zwei kompletten Zyklen eine signifikante Potentialdrift einsetzt. Das beobachtete Halbstufenpotential wurde von ursprünglich -418 mV (schwarz) zu -253 mV beziehungsweise -178 mV (rot) verschoben. Nach weiteren 10 Minuten Wartezeit lag es schließlich bei -88 mV, was einer Drift von 330 mV entspricht. Die unterschiedlichen Halbstufenpotentiale sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Halbstufenpotentiale von $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ (10 mmol/L in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$). Gemessen bei 30 °C an Pt-Elektroden gegen Pt-Referenz. 100 mV/s Vorschubsgeschwindigkeit.

Referenzelektrode	$E_{1/2} [\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+} / \text{mV}$
Pt RE unbehandelt	-418
Pt RE poliert, erster Zyklus	-253
Pt RE poliert, zweiter Zyklus	-178
Pt RE poliert, nach 10 min	-88

Im Vergleich zu den oben dargestellten Messungen wurden nun Untersuchungen der Lage des $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ sowie des $[\text{Co}(\text{cp})_2]^{+/0}$ Halbstufenpotentials unter Verwendung einer Ag/Ag^+ Mikroreferenzelektrode durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung aus 10 mmol/L Ferrocen und 10 mmol/L Cobaltocenium-hexafluorophosphat in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$ verwendet. Ferrocen wird einer reversiblen Einelektronenübertragung zu $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^+$ oxidiert, wohingegen $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ in der gleichen Weise zu Cobaltocen reduziert wird. Die Stabilität der Referenzelektrode wurde untersucht, indem innerhalb von 30 Stunden alle 30 Minuten sowie nach vier Wochen Zyklovoltammogramme dieser Testlösung aufgenommen und die Lage der Halbstufenpotentiale analysiert wurden. Die erhaltenen Halbstufenpotentiale sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Halbstufenpotentiale von $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ und $[\text{Co}(\text{cp})_2]^{+/0}$ (10 mmol/L in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$). Gemessen bei 30 °C an Pt-Elektroden gegen Ag/Ag^+ Mikroreferenzelektrode (10 mmol/L $\text{AgN}(\text{Tf})_2$ in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$). 20 mV/s Vorschubsgeschwindigkeit.

Zeit nach Einbringen der RE	$E_{1/2} [\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+} / \text{mV}$	$E_{1/2} [\text{Co}(\text{cp})_2]^{+/0} / \text{mV}$	$\Delta E_{1/2} / \text{mV}$
0 h	194	-1136	1330
0.5 h	195	-1136	1331
1 h	195	-1134	1329
30 h	200	-1128	1328
4 Wochen	210	-1114	1324

Die Drift der verwendeten Referenzelektrode betrug weniger als 10 mV in den ersten 30 Stunden und weniger als 25 mV in vier Wochen. Die Lage der jeweiligen Halbstufenpotentiale sowie die Stabilitätswerte der Referenzelektrode decken sich gut mit den Werten, die Waligora et al. und Snook et al. bei ähnlichen Experimenten mit makroskopischen Referenzelektroden beobachtet haben. [139,140]

Die Variation der Vorschubsgeschwindigkeit hatte keinen Einfluss auf die Potentialdifferenz zwischen Reduktions- und Oxidationspeak. Diese lag immer bei 64 mV für $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ sowie 60 mV für $[\text{Co}(\text{cp})_2]^{+/0}$ und damit nahe an den für schnellen Ladungstransfer bei 25 °C erwarteten 57 mV. Die geringe beobachtete Drift der Halbstufenpotentiale impliziert eine Veränderung der Referenzelektrode hin zu negativeren Potentialen. Nach der Nernst-Gleichung (Gleichung 6.10) geht dies mit einer abnehmenden Silberionenaktivität und damit –konzentration im Referenzelektrolyten einher. Dieser Prozess kann deutlich verlangsamt werden, wenn die Referenzelektrode zwischen den Messungen immer in einer Regenerationslösung (typischerweise der verwendete Referenzelektrolyt) und unter Lichtausschluss aufbewahrt wird.

$$(6.10) \quad E_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)} = E_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)}^0 + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+)$$

Abschließend wurde die potentielle Kontamination der zu untersuchenden Probe und der Arbeitselektrode durch Silberionen aus der Referenzelektrode betrachtet. Dies ist aus zwei Gründen wichtig: Auf der einen Seite ist die Reinheit des Elektrolyten und insbesondere der Grenzschicht an der Arbeitselektrode während AFM, STM oder EIS-Messungen unter Potentialkontrolle essentiell. Auf der anderen Seite würde eine abnehmende Silberionenkonzentration in der Referenz wiederum eine Änderung des Bezugspotentials mit sich ziehen.

Im vorliegenden Aufbau betrug die Entfernung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode etwa 4 mm. Der Diffusionskoeffizient der Silberionen kann über die Stokes-Einstein-Gleichung abgeschätzt werden (Gleichung 6.11).

$$(6.11) \quad D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Zur Berechnung wurden Werte für die Viskosität von $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$ aus der Literatur übernommen. [141] Der erhaltene Diffusionskoeffizient für Ag^+ in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$ liegt in der Größenordnung von $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, damit würde es etwa 20 Tage dauern, bis die Silberionen nach Austritt aus der Referenz und rein diffusivem Transport an der Arbeitselektrode ankommen. Die größtmögliche Verunreinigung des Testelektrolyten kann ebenfalls abgeschätzt werden. Mit den geometrischen Dimensionen der Kapillare und der Silberionenkonzentration ergibt sich bei Verwendung von 40 μL Testelektrolyt (unter Verwendung einer „Microcell HC“) und

dem Austritt von 10% aller Silberionen eine maximale Kontamination von 4 ppm pro Zentimeter Kapillarenlänge. Dieser Wert liegt unter den in vielen Analysezertifikaten für ILs angegebenen Nachweisgrenzen.

Erklärung der Eigenleistung

Alle dargestellten wissenschaftlichen Arbeiten wurden von mir ausgeführt, dies umfasst sowohl die Synthesearbeiten als auch die Durchführung der Messungen und die Auswertung der Ergebnisse. Darüber hinaus habe ich die Konstruktion der Elektroden vorgenommen. Dies geschah insbesondere auch im Hinblick auf die Verwendung in dem ebenfalls von mir in Zusammenarbeit mit M. Drüschler konstruierten Messaufbau „Microcell HC“. Das Manuskript wurde von mir verfasst, ich übernahm eigenständig die wissenschaftliche Korrespondenz mit den Gutachtern und dem Editor der Zeitschrift *Electrochimica Acta*. Herr Prof. Dr. B. Roling hat die Arbeit betreut und die Ergebnisse eingehend mit mir diskutiert.

6. Ausblick

Nach der intensiven elektrochemischen Charakterisierung der vorgestellten Polyelektrolyte steht der Test in Batteriezellen noch aus. Aufgrund der relativ geringen Leitfähigkeit dieser Materialien wäre vor allem ihr Einsatz als Additiv in anderen Elektrolytsystemen interessant. Heutigen Batterieelektrolyten werden in der Regel vinylische Verbindungen zugesetzt, die dann auf der Oberfläche der Aktivmaterialien polymerisieren und somit zur Verbesserung der Eigenschaften der SEI beitragen. Paillard et al. haben dazu für 1-Ethyl-3-vinyl-imidazolium $N(Tf)_2$ vielversprechende Ergebnisse präsentiert. [39] Da die auf Styrol-Derivaten basierenden Polyelektrolyte deutlich höhere Leitfähigkeiten gezeigt haben, könnte es durchaus sein, dass der Transport von Li-Ionen durch die SEI bei Verwendung solcher Additive begünstigt wird.

Auch für die weitere Grundlagenforschung sind die Imidazolium-basierten Polymere von Interesse. Wenn die aufgrund ihrer Größe im elektrischen Feld praktisch unbeweglichen Polykationen mit schwach polarisierbaren Anionen mit kleinem Dipolmoment gepaart werden, stellen sie interessante Proben für nichtlineare Impedanzmessungen dar. Da diese Polyelektrolyte aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften zu sehr dünnen Filmen verarbeitet werden können, sind die entsprechenden Feldstärken bei einer Potentialdifferenz von einigen Volt, wie sie in Lithium-Ionen-Batterien vorzufinden ist, schon so hoch, dass nichtlineare Anteile merklich zur Leitfähigkeit beitragen. Der Vorteil dabei ist, dass die ionische Leitfähigkeit bei sehr hohen Feldstärken in der Regel deutlich höher liegt, als bei kleinen Feldstärken. [142]

Die in dieser Arbeit durchgeführten Leitfähigkeits- und Stabilitätsuntersuchungen an Lithiumsalzen mit perfluorierten Anionen haben diese Verbindungen als potentielle Kandidaten für elektrochemische Energiespeicher bestätigt. Hier wären Korrosionstests in Verbindung mit Aluminium wichtige Experimente, um die prognostizierte Verträglichkeit mit diesem häufig im Batteriebau eingesetzten Metall zu verifizieren. Darüber hinaus ist zusätzlich zu den Messungen der Gesamt-Ionenleitfähigkeit der Salzlösungen die Bestimmung des Anteils der durch die Lithium-Ionen verursachten Leitfähigkeit - der so genannten Lithium-Überführungszahl - von entscheidender Bedeutung. Der Anteil der Dies ist ein momentan häufig diskutiertes Forschungsfeld, sowohl die Theorie als auch die konkreten Messaufbauten betreffend. Einige Untersuchungen zu diesem Thema wurden bereits zusammen mit Stephan Bradler durchgeführt. [143]

Die entwickelten Mikroreferenzelektroden haben sich außer für Messungen an ionischen Flüssigkeiten bisher ebenfalls schon in anderen organischen Lösungsmitteln wie Alkylcarbonaten oder Dimethylsulfoxid, sowie als klassische Ag/AgCl Referenzelektrode in wässrigen Medien bewährt. Die Verbesserung der Langzeitstabilität dieser Elektroden könnte durch eine Kombination aus (teilweise) geliertem Innenelektrolyten und der Verwendung von komplexierenden Liganden gesteigert werden.

Bei den elektrochemischen Messsystemen würde eine Erweiterung des nutzbaren Temperaturbereichs nach oben deutliche Vorteile bringen. Dies könnte beispielsweise durch die Verwendung spezieller Peltier-Elemente und hochtemperaturstabiler Kunststoffe erreicht werden. Für den bestehenden Aufbau sind eine ganze Reihe weiterer Messzellen denkbar. Dazu gehören beispielsweise Zellen für Korrosionsuntersuchungen, Messzellen für Überführungszahlen, weiteren Batteriekomponenten und nicht zuletzt Module für die Kopplung von elektrochemischen mit spektroskopischen Methoden.

7. Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Bernhard Roling bedanken, unter dessen Anleitung ich die vorliegende Arbeit anfertigen durfte. Die interessante und vielschichtige Themenstellung, die Möglichkeit der freien Themenbearbeitung und die bereitwillige, intensive Betreuung haben mich stets motiviert.

Zugleich danke ich Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für die anregenden Diskussionen auf dem Gebiet der Synthese von ionischen Flüssigkeiten, Lithiumsalzen und Polyelektrolyten, wertvollen Beiträgen zur Nutzerfreundlichkeit der Messzellen und nicht zuletzt für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Frau Prof. Dr. Ute Pyell danke ich herzlich für die Bereitschaft, in der Prüfungskommission mitzuwirken.

Meinen Bachelorstudenten Stephan Bradler und Lukas Trombach, sowie meinen Vertiefungsstudenten Kristof Hormann, Lisa Rossrucker, Niklas Heiland und Stefan Tiedt danke ich für die Unterstützung und die sehr interessanten fachlichen Beiträge. Ganz besonderer Dank geht an die Herren Bepperling, Bieker, Keitzel, Sohn, Cappeller, Hedderich, Staubitz, und Frau Bender von der Feinmechanischen Werkstatt sowie den Herren Kröschel, Frommknecht, Freundorfer und Kieser von der Elektronikwerkstatt. Sie standen mir immer mit Anregungen und Hilfestellungen bei der Konstruktion und dem Bau der Messzellen zur Seite. Ein großer Dank gilt allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Roling. Die gelungene Mischung aus angenehmer Arbeitsatmosphäre, konstruktiven Gesprächen und gemeinsamen Ausflügen werden mir immer positiv in Erinnerung bleiben. Marcel Drüschler danke ich im Besonderen für die Zeit, die wir während des gesamten Studiums und die letzten 4 Jahre während der Diplom- und Doktorarbeit zusammen verbracht haben.

Marion Stricker und Benjamin Oelkers danke für die stete Hilfsbereitschaft und humorvollen Gespräche während meiner Aufenthalte im Arbeitskreis Sundermeyer.

Ich danke der BASF SE für die zeitweise Finanzierung meiner Doktorandenstelle.

Schließlich gilt mein größter Dank meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglicht und mich dabei immer unterstützt haben, meinem Bruder für die abwechslungsreiche Zeit während meiner Heimatbesuche und Daniela Stoeckel, die mir immer Rückhalt gegeben hat.

8. Akademischer Werdegang

Seit 12/2009	Dissertation Philipps-Universität Marburg, Prof. Dr. Bernhard Roling, Thema: <i>„Charakterisierung von Polyelektrolyten und Lithiumsalzen für elektrochemische Energiespeicher unter Verwendung neu entwickelter Messsysteme“</i>
03/2009 – 10/2009	Diplomarbeit Philipps-Universität Marburg, Prof. Dr. Bernhard Roling, Thema: <i>„Synthese und elektrochemische Charakterisierung neuer polymerer Lithiumelektrolyte auf Basis ionischer Flüssigkeiten“</i>
08/2008 – 01/2009	Auslandsaufenthalt University of Pittsburgh, Prof. Stéphane Petoud, Forschungsthema: <i>„Polymetallic dendrimer-lanthanide complexes with functionalized 1,8-naphthalimides“</i>
10/2006	Vordiplom (Chemie)
10/2004 - 10/2009	Studium Philipps-Universität Marburg, Studienfach: Chemie (Diplom)
08/1995 – 06/2004	Schulbesuch Gymnasium Wendalinum, St. Wendel, Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

9. Publikationsliste

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

M. Druschler, B. Huber, S. Passerini, B. Roling, „Hysteresis effects in the potential-dependent double layer capacitance of room temperature ionic liquids at a polycrystalline platinum interface”, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 3614-3617.

B. Huber, B. Roling, “Development of a Ag/Ag^+ micro-reference electrode for electrochemical measurements in ionic liquids”, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 6569-6572.

B. Huber, T. Linder, K. Hormann, T. Frömling, J. Sundermeyer, B. Roling, 'Synthesis of novel lithium salts containing pentafluorophenylamido-based anions and investigation of their thermal and electrochemical properties', *Z. Phys. Chem.* **226** (2012) 377-390.

R. Atkin, N. Borisenko, M. Druschler, S. Z. El Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber, B. Roling, „An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidiniumtris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 6849-6857.

M. Druschler, B. Huber, B. Roling, „On capacitive processes at the interface between 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and Au(111)”, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 6802-6808.

B. Roling, M. Druschler, B. Huber, „Slow and fast capacitive process taking place at the ionic liquid/electrode interface”, *Faraday Discuss.* **154** (2012) 302-311.

M. Druschler, N. Borisenko, J. Wallauer, C. Winter, B. Huber, F. Endres, B. Roling, „New insights into the interface between a single-crystalline metal electrode and an extremely pure ionic liquid: slow interfacial processes and the influence of temperature on interfacial dynamics”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 5090-5099.

M. Druschler, B. Huber, B. Roling, „Effiziente Charakterisierung von Elektrolyten“, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **56** (2012) 867-869.

B. Huber, M. Drüschler, B. Roling, "Mikromesszelle für die Elektrochemie", *Nachr. Chem.* **60** (2012) 1213-1214.

Patent

J. Sundermeyer, B. Roling, T. Linder, T. Frömling, B. Huber, 'Lithium salts of pentafluorophenylamide anions, preparation thereof and use thereof', *PCT Int. Pat. Appl.* **WO 2011/048152 A1** (2011).

Vortrag

B. Huber, M. Drüschler, B. Roling, 'Temperierbare Mikromesszellen für die elektrochemische Charakterisierung neuartiger Batterieelektrolyte' Forum Forschung und Technologie, Hannover Messe, 23.-27. April 2012.

Posterbeiträge

B. Huber, J. Sundermeyer, B. Roling., 'Novel Polymeric Lithium Electrolytes based on Ionic Liquids', International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Rom, 30. August bis 4. September 2009.

B. Huber, J. Sundermeyer, B. Roling, 'Polymer Lithium Electrolytes based on Ionic Liquids', 6th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, Madrid, 7. bis 10. September 2010.

B. Huber, J. Sundermeyer, B. Roling, 'Polymer Lithium Electrolytes based on Ionic Liquids', Electrochemistry 2010 – From microscopic understanding to global impact, Bochum, 13. bis 15 September 2010.

B. Huber, J. Sundermeyer, B. Roling, 'Polymer Lithium Electrolytes based on Ionic Liquids', 4th International Congress on Ionic Liquids, Washington, D.C., 15. bis 18. Juni 2011.

B. Huber, J. Sundermeyer, B. Roling, 'Polycationic Lithium Electrolytes based on Ionic Liquids', 111. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V., Leipzig, 17. Bis 19. Mai 2012.

B. Huber, J. Sundermeyer, B. Roling, 'Polycationic Lithium Electrolytes based on Polymerizable Ionic Liquids', Electrochemistry 2012 – Fundamental and Engineering Needs for Sustainable Development, München, 17. bis 19. September 2012.

10. Literatur

- [1] M. Winter, O. Besenhard, *Chem. Unserer Zeit* **33** (1999) 252-266.
- [2] M. Winter, O. Besenhard, *Chem. Unserer Zeit* **33** (1999) 320-332.
- [3] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **451** (2008) 652-657.
- [4] B. Scrosati et al., *Nat. Mater.* **4** (2005) 366-377.
- [5] M. Valentine-Urbschat, W. Bernhart, *Powertrain 2020 – The future drives electric*, Roland Berger Strategy Consultants (**2011**).
- [6] C. A. Vincent, B. Scrosati, *Modern Batteries*, second edition, Arnold, London, **1997**.
- [7] M. Yoshido, R. Brodd, A. Kozawa (Eds.), *Lithium-Ion Batteries*, Springer, New York, **2009**.
- [8] DIN 40729:1985-05, *Akkumulatoren, Galvanische Sekundärelemente, Grundbegriffe*, Beuth Verlag GmbH, Berlin, **1985**.
- [9] P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), *Ionic liquids in Synthesis*, second edition, VCH-Wiley, Weinheim, **2008**.
- [10] B. Huber, Diplomarbeit, Marburg **2009**.
- [11] K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **68** (1997) 351-356.
- [12] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **302** (2003) 792-793.
- [13] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes* **1** (1999) 223-226.
- [14] M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Sun, J. S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* (**2006**) 2554-2556.
- [15] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 13427-13434.
- [16] T. Welton, *Chem. Rev.* **99** (1999) 2071-2084.
- [17] F. Endres, *Z. Phys. Chem.* **218** (2004) 255-283.
- [18] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton, *Chem. Phys. Chem.* **5** (2004) 1106-1120.
- [19] P. Walden, *Chemisches Central-Blatt I.* **2**. (1914) 1800-1801.
- [20] F. H. Hurley, *U.S. Patent* 2446331 (**1948**)
- [21] F. H. Hurley, T. P. Wier, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **98** (1951) 207-212.
- [22] J. S. Wilkes, *Green Chem.* **4** (2002) 73-80.
- [23] J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 323-327.
- [24] R. Sustmann, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen, P. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5350-5357.

-
- [25] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **21** (1982) 1263-1264.
- [26] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967
- [27] J. Yuan, M. Antonietti, *Polymer* **52** (2011) 1469-1482.
- [28] O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, M. A. Firestone, *Polym. Rev.* **49** (2009) 339-360.
- [29] E. B. Anderson, T. E. Long, *Polymer* **51** (2010) 2447-2454.
- [30] M. D. Green, T. E. Long, *Polym. Rev.* **49** (2009) 291-314.
- [31] J. Lu, F. Yan, J. Texter, *Prog. Polym. Sci.* **34** (2009) 431-448.
- [32] C. Tribet, R. Gaboriaud, P. Gareil, *J. Chromatogr.* **608** (1992) 131-141.
- [33] M. H. Valkenberg, C. deCastro, W. F. Hölderich, *Appl. Cat. A* **215** (2001) 185-190.
- [34] J. H. Kim, B. H. Jun, J. W. Byun, Y. S. Lee, *Tetrahedron Lett.* **45** (2004) 5827-5831.
- [35] W. Chen, Y. Zhang, L. Zhu, J. Lan, R. Xie, J. You, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 13879-13866.
- [36] T. Fujimoto, M. M. Matsushita, K. Awaga, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 5240-5245.
- [37] J. C. Salamone, S. C. Israel, P. Taylor, B. Snider, *Polymer* **14** (1973) 639-644.
- [38] H. Ohno, K. Ito, *Chem. Lett.* **27** (1998) 751-752.
- [39] E. Paillard, M. Bedu. M. Winter, S. Passerini, *Ionic liquid Monomer forming Stable SEI on Graphite in PYR₁₄-LiTFSI Electrolyte*, Vortrag COIL-4 Washington, ACS, **2011**.
- [40] M. Yoshizawa, H. Ohno, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 1723-1728.
- [41] M. Yoshizawa, W. Ogihara, H. Ohno, *Polym. Adv. Technol.* **13** (2002) 589-594.
- [42] H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, *Electrochim. Acta* **50** (2004) 255-261.
- [43] W. H. Meyer, *Adv. Mater.* **10** (1998) 439-448.
- [44] M. Kono, E. Hayashi, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 1521-1527.
- [45] S. Washiro, M. Yoshizawa, H. Nakajima, H. Ohno, *Polymer* **45** (2004) 1577-1582.
- [46] H. Nakajima, H. Ohno, *Polymer* **46** (2005) 11499-11504.
- [47] H. Ohno, Y. Nakai, K. Ito, *Chem. Lett.* **27** (1998) 15-16.
- [48] K. Ito, N. Nishina, H. Ohno, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 1295-1298.
- [49] J. Pitawala, A. Matic, A. Martinelli, P. Jacobsson, V. Koch, F. Croce, *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 10607-10610.
- [50] R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J. A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, D. Mecerreyes, *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 482-488.
- [51] R. Marcilla, J. Alberto Blazquez, J. Rodriguez, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **42** (2004) 208-212.

-
- [52] Y. S. Vygodskii, O. A. Mel'nik, E. I. Lozinskaya, A. S. Shaplov, I. A. Malyshkina, N. D. Gavrilova, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, D. G. Golovanov, A. A. Korlykov, N. I. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, *Polym. Adv. Technol.* **18** (2007) 50-63.
- [53] A. Garcia-Bernabé, V. Compan, M. I. Burguete, E. Garcia-Verdugo, N. Karbass, S. V. Luis, E. Riande, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 7030-7037.
- [54] V. Sans, N. Karbass, M. I. Burguete, V. Compan, E. Garcia-Verdugo, S. V. Luis, M. Pawlak, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 1894-1906.
- [55] K. Xu, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4303-4417.
- [56] K. Ozawa, *Solid State Ionics* **69** (1994) 212-221.
- [57] G. J. Methlie, U.S. Patent 3415687 (1968).
- [58] T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, J.-I. Yamaki, *J. Power Sources* **104** (2002) 260-264.
- [59] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, E. Granot, *J. Power Sources* **68** (1997) 91-98.
- [60] U. Heider, R. Oesten, M. Jungnitz, *J. Power Sources* **81** (1999) 119-122.
- [61] G. Gachot, P. Ribièrre, D. Mathiron, S. Grugeon, M. Armand, J.-B. Leriche, S. Pilard, S. Laruelle, *Analytical Chemistry* **83** (2011) 478-485.
- [62] G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J. M. Tarascon, S. Laruelle, *J. Power Sources* **178** (2008) 409-421.
- [63] J. Foropoulos Jr., D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3720-3723.
- [64] L. A. Dominey, V. R. Koch, T. J. Blakely, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 1551-1554.
- [65] K. Xu, N. D. Day, C. A. Angell, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) L209-L211.
- [66] K. Sann, J. Roggenbuck, N. Krawczyk, H. Buschmann, B. Luerßen, M. Fröba, J. Janek, *Electrochim. Acta* **60** (2012) 1-6.
- [67] A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, *J. Power Sources* **194** (2009) 601-609.
- [68] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **7** (2008) 845-854.
- [69] B. Huber, T. Linder, K. Hormann, T. Frömling, J. Sundermeyer, B. Roling, *Z. Phys. Chem.* **226** (2012) 377-390.
- [70] W. K. Behl, E. J. Plichta, *J. Power Sources* **72** (1998) 132-135.
- [71] L. J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, *J. Power Sources* **68** (1997) 320-325.
- [72] E. Krämer, T. Schedlbauer, B. Hoffmann, L. Terborg, S. Nowak, H. J. Gores, S. Passerini, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.* **160** (2013) A356-A360.

-
- [73] P. C. Howlett, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Z. Phys. Chem.* **220** (2006) 1483-1498.
- [74] K. Kanamura, T. Umegaki, S. Shiraishi, M. Ohashi, Z.-I. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) A185-A194.
- [75] H. B. Han, S. S. Zhou, D. J. Zhang, S. W. Feng, L. F. Li, K. Liu, W. F. Feng, J. Nie, H. Li, X. J. Huang, M. Armand, Z. B. Zhou, *J. Power Sources* **196** (2011) 3623-3632.
- [76] H. Han, J. Guo, D. Zhang, S. Feng, W. Feng, J. Nie, Z. Zhou, *Electrochem. Commun.* **13** (2011) 265-268.
- [77] T. Linder, J. Sundermeyer, *Chem. Commun.* (**2009**) 2914-2916.
- [78] J. Sundermeyer, B. Roling, T. Linder, T. Frömling, B. Huber, *Eur. Pat. Appl.* EP 2314572 A1 (**2011**).
- [79] D. J. G. Ives, G. J. Janz (Eds.), *Reference Electrodes: Theory and Practice*, Academic Press, INC., New York, **1961**.
- [80] L. E. Barrosse-Antle, A. M. Bond, R. G. Compton, A. M. O'Mahony, E. I. Rogers, D. S. Silvester, *Chem. Asian J.* **5** (2010) 202-230.
- [81] A. Saheb, J. Janata, M. Josowicz, *Electroanal.* **18** (2006) 405-409.
- [82] T. Kakiuchi, T. Yoshimatsu, N. Nishi, *Anal. Chem.* **79** (2007) 7187-7191.
- [83] R. Maminska, A. Dybko, W. Wroblewski, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **115** (2006) 552-557.
- [84] A. A. J. Torriero, J. Sunarso, P. C. Howlett, *Electrochim. Acta* **82** (2012) 60-68.
- [85] F. C. Anderson, J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4901-4904.
- [86] G. A. Snook, A. S. Best, A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 1405-1411.
- [87] B. Burrows, R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.* **115** (1968) 365-367.
- [88] A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, *J. Appl. Electrochem.* **40** (2010) 515-524.
- [89] A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, L. Waliszewski, *J. Solid State Electrochem.* **16** (2012) 3391-3397.
- [90] G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* **56** (1983) 461-466.
- [91] B. Huber, B. Roling, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 6569-6572.
- [92] V. M. Hultgren, A. W. A. Mariotti, A. M. Bond, A. G. Wedd, *Anal. Chem.* **74** (2002) 3151-3156.
- [93] P. W. Ruch, D. Cericola, M. Hahn, R. Kötz, A. Wokaun, *J. Electroanal. Chem.* **636** (2009) 128-131.

-
- [94] D. Weingarth, A. Foelske-Schmitz, A. Wokaun, R. Kötz, *Electrochem. Commun.* **18** (2012) 116–118.
- [95] H. Göhr, M. Mirnik, C. A. Schiller, *J. Electroanal. Chem.* **180** (1984) 273–285.
- [96] W. Strunz, *Appearance and Reality in Impedance Spectroscopy – Detection and Prevention of Artefacts in Impedance Measurements*, Zahner Elektrik Practical Course 6, Kronach, **2011**.
- [97] C. C. Herrmann, G. G. Perrault, A. Pilla, *Anal. Chem.* **40** (1968) 1173–1174.
- [98] H.-M. Koepp, H. Wendt, H. Strehlow, *Z. Elektrochemie* **64** (1960) 483–491.
- [99] S. K. Sukardi, J. Zhang, I. Burgar, M. D. Horne, A. F. Hollenkamp, D. R. MacFarlane, A. M. Bond, *Electrochem. Commun.* **10** (2008) 250–254.
- [100] E. I. Rogers, D. S. Silvester, D. L. Poole, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 2729–2735.
- [101] A. Lewandowski, L. Waligora, M. Galinski, *Electroanal.* **21** (2009) 2221–2227.
- [102] E. I. Rogers, D. S. Silvester, S. E. Ward Jones, L. Aldous, C. Hardacre, A. J. Russell, S. G. Davies, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 13957–13966.
- [103] A. M. Bond, K. B. Oldham, G. A. Snook, *Anal. Chem.* **72** (2000) 3492–3496.
- [104] C. A. Brooks, A. P. Doherty, *Electrochem. Commun.* **6** (2004) 867–871.
- [105] L. Nagy, G. Gyetvai, L. Kollar, G. Nagy, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **69** (2006) 121–132.
- [106] S. Eisele, M. Schwarz, B. Speiser, C. Tittel, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 5304–5306.
- [107] M. Druschler, B. Huber, S. Passerini, B. Roling, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 3614–3617.
- [108] R. Atkin, N. Borisenko, M. Druschler, S. Z. El Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber, B. Roling, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 6849–6857.
- [109] M. Druschler, B. Huber, B. Roling, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 6802–6808.
- [110] B. Roling, M. Druschler, B. Huber, *Faraday Discuss.* **154** (2012) 302–311.
- [111] M. Druschler, N. Borisenko, J. Wallauer, C. Winter, B. Huber, F. Endres, B. Roling, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 5090–5099.
- [112] Y. Ikeda, K. Hiroe, N. Asanuma, A. Shirai, *J. Nucl. Sci. Technol.* **46** (2009) 158–162.
- [113] C. Bizzarri, V. Conte, B. Floris, P. Galloni, *J. Phys. Org. Chem.* **24** (2011) 327–334.
- [114] A. Lewandowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **85** (1989) 4139–4146.

-
- [115] A. Lewandowski, M. Osinska, A. Swiderska-Mocek, M. Galinski, *Electroanal.* **20** (2008) 1903-1908.
- [116] Y. O. Andriyko, W. Reischl, G. E. Nauer, *J. Chem. Eng. Data* **54** (2009) 855-860.
- [117] D. Cimcil, S. Anastasova, A. Kavanagh, D. Diamond, U. Mattinen, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Radu, *Electroanal.* **23** (2011) 1881-1890.
- [118] B. Huber, M. Drüschler, B. Roling, *Nachr. Chem.* **60** (2012) 1213-1214.
- [119] M. N. Park, Y. S. Lee, H. Lee, Y. K. J. Han, *J. Power Sources* **196** (2011) 5109-5114.
- [120] A.B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, J. L. J. Goldman, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1687-1695.
- [121] J. M. Hyde, T. Tomozawa, *J. Non-Cryst.Solids* **109** (1989) 18-26.
- [122] B. Roling, C. Martiny, S. Brückner, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 214203/1 – 9.
- [123] P. Johansson, P. Jacobsson, *Solid State Ionics* **177** (2006) 2691-2697.
- [124] P. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** (2007) 1493-1498.
- [125] J.-C. Lassègues, J. Grondin, C. Aupetit, P. Johansson, *J. Phys. Chem. A.* **113** (2009) 305-314.
- [126] H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 2079-2083.
- [127] M. Byrne, J. M. Pringle, C. Tiyaipiboonchaiya, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 2733-2738.
- [128] D. Q. Nguyen, J. Hwang, J. S. Lee, H. Kim, H. Lee, M. Cheong, B. Lee, H. S. Kim, *Electrochem. Commun.* **9** (2007) 109-114.
- [129] H. S. Park, S. R. Kwon, Y. M. Jung, H. S. Kim, H. J. Lee, W. H. Hong, *Chem. Commun.* (2009) 6388-6390.
- [130] J. Cardoso, O. Soria-Arteche, G. Vazquez, O. Solorza, I. J. Gonzalez, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 14261-14268.
- [131] T. Linder, J. Sundermeyer, *Chem. Commun.* (2009) 2914-2916.
- [132] C. R. Mariappan, G. Govindaraj, *J. Non-Cryst. Solids* **352** (2006) 2737-2745.
- [133] D. P. Almond, A. R. West, *Solid State Ionics* **18&19** (1986) 1105-1109.
- [134] A. S. Nowick, W. K. Lee, H. Jain, *Solid State Ionics* **28-30** (1988) 89-94.
- [135] W. Meyer, H. Neldel, *Z. Technische Physik* **12** (1937) 588-593.
- [136] J. C. Dyre, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **19** (1986) 5655-5664.
- [137] H. J. Cortes, C. D. Pfeiffer, B. E. Richter, T. S. Stevens, *J. High Res. Chrom. Commun.*, **10** (1987) 446-448.
- [138] A. M. Bond, P. A. Lay, *J. Electroanal. Chem.* **199** (1986) 285-295.

-
- [139] G. A. Snook, A. S. Best, A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 1405-1411.
- [140] L. Waligora, A. Lewandowski, G. Gritzner, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 1414-1419.
- [141] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, J. L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1687-1695.
- [142] F. Feiten, B. Roling, *Solid State Ionics* **226** (2012) 59-61.
- [143] S. Bradler, Bachelorarbeit, Marburg, **2012**.

Ion Transport Properties of Ionic Liquid-based Polyelectrolytes

Benedikt Huber, Lisa Rossrucker, Jörg Sundermeyer and Bernhard Roling*

Philipps-University of Marburg, Department of Chemistry, Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg,
Germany

E-mail address: huberb@staff.uni-marburg.de

Phone: +49-6421-2822305, Fax: +49-6421-2822299

Three imidazolium-based ionic liquid monomers with polymerizable vinyl groups and the resulting polyelectrolytes have been synthesized and characterized. Particular attention was paid to the purity of the materials. Furthermore, a synthetic route via a 2-methylidene-imidazoline was used, which should be of general interest for the synthesis of polyelectrolytes with different spacer length between backbone and side chains. Besides comprehensive monomer and polymer analytics, electrical impedance spectroscopy was carried out to obtain information about the ion conducting properties of the three systems under investigation: P1 poly(3-ethyl-1-vinylimidazolium) bis(trifluoromethanesulfonylamide) ($N(Tf)_2$), P2 poly(3-methyl-1-(4-vinylbenzyl)imidazolium) $N(Tf)_2$ and P3 poly(1-butyl-3-methyl-2-(4-vinylphenethyl)imidazolium) $N(Tf)_2$. The pure polymers, which are $N(Tf)_2$ anion conductors, exhibit room-temperature conductivities in the range from 10^{-11} S/cm to 10^{-8} S/cm. The anion conduction mechanism is strongly influenced by the length of the spacer group between the polymer backbone and the imidazolium cations in the side chain. In polymers P1 and P2 with short spacer groups, intra- and inter-cation hopping of the $N(Tf)_2$ anions can be distinguished below the glass transition temperature, while this is not possible in the case of polymer P3 with longer spacer groups. Furthermore, we have studied several mixtures of the best conducting polymer P2 with $LiN(Tf)_2$, zwitterions and monomeric ionic liquid. While the zwitterions were

capable of compensating for the conductivity drop due to Li salt addition, the addition of monomeric IL as plasticizer leads to a considerable conductivity enhancement without a significant loss of mechanical stability.

Keywords: Ionic Liquid, Polyelectrolyte, Lithium Electrolyte, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Imidazolium

1. Introduction

Room temperature ionic liquids (RTILs) exhibit remarkable physicochemical and electrochemical properties which are of interest for a broad range of applications. The low vapor pressure, the high chemical and electrochemical stability and the high ionic conductivity of RTILs make them promising candidates for a new generation of safe electrolytes in electrochemical cells for energy storage and conversion [1]. Currently, intense research efforts are being made to prepare RTIL-based solid, gel or polymeric electrolytes without loss of the promising RTIL properties [2,3,4]. Such electrolytes have important advantages compared to liquid ones, in particular higher mechanical stability, simpler processibility and avoidance of cell leakage problems.

A straightforward method to prepare RTIL-based polymer electrolytes is the attachment of a polymerizable group to the organic cations, for instance a vinyl group. From a chemical point of view, the resulting PolyILs are closely related to the monomeric RTILs, resulting in a high miscibility of PolyILs and RTILs. Furthermore, the electrochemical window of the PolyILs should be at least as broad as that of the monomeric RTILs [5,6,7,8].

In case of the imidazolium-based RTILs, pioneering work was carried out by Ohno and co-workers. They started with 3-ethyl-1-vinylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide [EtVilm]N(Tf)₂ in order to build a polycationic system [9], then switched over to polyanion-type ILs [5], copolymers [10] and poly(zwitterion)s [11]. Polycationic systems based on vinylimidazolium compounds were also investigated by Marcilla et al. [12,13] and by Vygodskii et al. [14]. Highly crosslinked derivatives have been studied by Garcia-Bernabé et al. [15] and Sans et al. [16]. Contradictory

results were published on the ionic conductivity of the pure polymers, indicating that their electrical properties are highly sensitive to the amount of impurities and also to the applied polymerization technique, the latter determining the degree of polymerization and cross linking. Thus, despite the numerous imidazolium-based polyelectrolyte systems which have been synthesized, there is a lack of systematic investigations of structure-property relationships for pure and well-characterized materials. Exceptions are studies by Yoshizawa et al. and Washiro et al., who investigated radically polymerizable systems with poly(ethylene oxide) (PEO) and alkyl spacer of different lengths between polymer backbone and ionic unit [17,18].

In this study we synthesized two new and – for comparison – one well-known polymerizable imidazolium-based ionic liquids. We polymerized these RTILs and carried out comprehensive monomer and polymer analytics. By means of impedance spectroscopy, we studied anion conduction in the polymers and analyzed the influence of the cationic side chain on the anion transport mechanism. Furthermore, we prepared lithium electrolytes by adding lithium salt, zwitterions [11,19,20,21,22,23] and monomeric RTIL.

2. Experimental

2.1. Materials and techniques

All reactions and manipulations were carried out under an atmosphere of purified argon using *Schlenk* techniques and an inert atmosphere glove box (MBraun MB 150 BG-I). All solvents were dried using standard procedures [24] and stored in absorption columns over Al₂O₃/molecular sieve 3 Å/R3-11G-catalyst (BASF AG). For anion exchange procedures, only high-purity Milli-Q water was used ($\sigma=59\ \mu\text{S}/\text{cm}$ at 25 °C). ¹H and ¹³C NMR spectra were acquired on the following spectrometers: Bruker AC 300, Bruker ARX 300. Chemical shifts δ are reported in ppm relative to tetramethylsilane (TMS).

Thermogravimetric analyses were carried out using a Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e under a constant stream of nitrogen in alumina crucibles. Dynamic scanning calorimetry measurements were carried out with a Mettler Toledo DSC 821^e under a constant stream of nitrogen in aluminium

crucibles. Gel permeation chromatography (GPC) was carried out on a modified GPC unit from PSS with an UV and a refractive index detector at 30 °C. DMF was used as eluent.

2.2. Synthesis of IL monomers and polymers

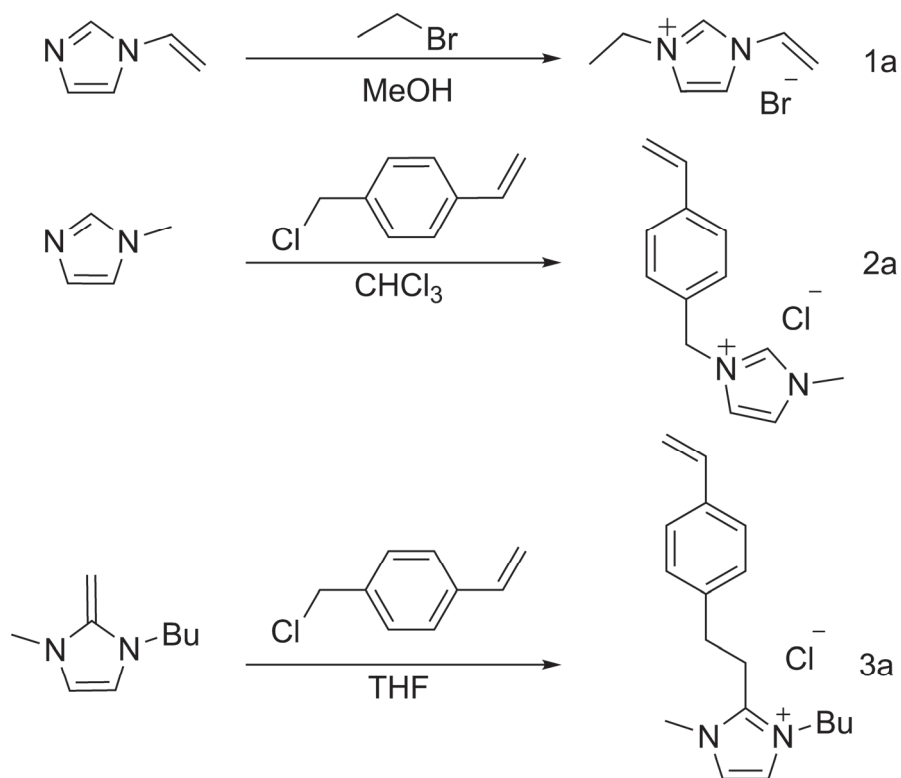


Fig. 1: Synthetic routes to monomer-precursors 1a, 2a, 3a.

In Fig. 1, the three different families of monomer-precursor are depicted. The general synthetic procedure was to first prepare an imidazolium halide followed by a salt metathesis reaction to introduce the desired N(Tf)₂ anion. Anion exchange prior to the polymerization reaction leads to a very low level of halide impurities. In case of 3a, a synthetic route via a 2-methylidene-imidazoline was used, which facilitates access to many similar side-chain polyelectrolytes with different spacer lengths. Because of the absence of a proton at C2, the electrochemical stability of these imidazolium derivatives is potentially enhanced. All synthesized monomers with N(Tf)₂ anions are room temperature ionic liquids, which could be of interest for other electrochemical applications, for instance as additives for organic lithium battery electrolytes in order to ensure the formation of stable solid electrolyte interfaces [25].

In a last step, the vinyl monomers were polymerized using radical starters like 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN).

[ViEtIm]Br (1a) was synthesized in a modified way as compared to reference [9]. 2-bromoethane (2.0 mL, 25.0 mmol) was added slowly to 1-vinylimidazole (1.20 mL, 13.0 mmol) under stirring at 0 °C *via* a dropping funnel. The reaction mixture was stirred for 4h at 0 °C, 15 h at 20 °C and 7 h at 35 °C. The product was obtained by filtration and subsequent washing with ethyl acetate as a crystalline colorless solid in 85% yield (2.25 g, 11.0 mmol). ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.63 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 3 H, CH₃), 4.45 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2 H, CH₂), 5.40 (dd, ²J_{HH} = 3.0 Hz, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1 H, CH-CH₂), 5.97 (dd, ²J_{HH} = 3.0 Hz, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1 H, CH-CH₂), 7.45 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ³J_{HH} = 15.6 Hz, 1 H, CH-CH₂), 7.65 (br, 1 H, (Im) H5), 7.82 (br, 1 H, (Im) H4), 10.93 (br, 1 H, (Im) H2) ppm. ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 15.7 (CH₃), 45.7 (CH₂), 109.9 (CH-CH₂), 119.6 ((Im) C5), 122.8 (CH-CH₂), 128.3 ((Im) C4), 135.6 ((Im) C2) ppm. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 591(s), 779(m), 851(m), 923(m), 975(m), 1166(s), 1257(m), 1331(m), 1455(m), 1544(m), 1654(m, C=C-H), 2983(m, C=C-H), 3053(s, C=C-H). ESI-MS (CH₃CN): pos.: *m* / *z* (%) = 123.0 (100) [cation]⁺ ESI-HRMS (CH₃CN): C₇H₁₁N₂ [cation]⁺ calculated: 123.0922, found: 123.0917 mp.: 101 °C.

[MeVbIm]Cl (2a) was synthesized in a modified way as compared to reference [26]. 4-vinylbenzylchloride (1.7 mL, 12.5 mmol) was added to a solution of 1-methylimidazole (1.0 mL, 12.5 mmol) in 8.0 mL of chloroform at room temperature. Subsequently, the reaction mixture was stirred over night at 50 °C. All volatiles were removed *in vacuo*, and the resulting yellow residue was dissolved in 10 mL of chloroform. This solution was washed with ethyl acetate and dried *in vacuo*, resulting in 2.66 g (11.3 mmol, 91%) product as high viscous bright yellow liquid. ¹H-NMR (300.1 MHz, D₂O): δ = 3.77 (s, 3 H, CH₃), 5.24 (s, 2 H, CH₂), 5.27 (d, ³J_{HH} = 10.8 Hz, 1 H, CH-CH₂), 5.80 (d, ³J_{HH} = 17.1 Hz, 1 H, CH-CH₂), 6.69 (dd, ³J_{HH} = 10.8 Hz, ³J_{HH} = 17.7 Hz, 1 H, CH-CH₂), 7.26 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2 H, (Bn)), 7.33(m, 2 H, (Im) H5, H4), 7.42 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2 H, (Bn)), 8.72 (br, 1 H, (Im) H2) ppm. ¹³C-NMR (75.5 MHz, D₂O): δ = 35.8 (CH₃), 52.5 (CH₂), 115.4 (CH-CH₂), 122.1 ((Im) C5), 123.9 ((Im) C4), 123.8 (CH-CH₂), 126.9 (BnC3, C5), 129.0 (Bn, C2, C6), 133.0 (Bn, C1), 135.8 ((Im) C2), 138.23 (Bn, C4) ppm. ESI-MS (CH₃CN): pos.: *m* / *z* (%) =

199.12 (100) [cation]⁺ ESI-HRMS (CH₃CN): C₁₃H₁₅N₂ [cation]⁺ calculated: 199.1235, found: 199.1230 IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 616(s), 744(m), 914(m), 993(m), 975(m), 1058(s), 1257(m), 1564(m, C=C-H), 3054(m, Ar-H).

[BMVpIm]Cl (**3a**) was synthesized according to the following procedure. To a stirred solution of 1-butyl-3-methyl-2-methylidene-imidazoline (1.0 g, 6.57 mmol) in 6 mL of tetrahydrofuran, 4-vinylbenzylchloride (1.08 mL, 6.57 mmol) was added dropwise at -78 °C. The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature during a time period of 12 hours. The resulting precipitate was washed with tetrahydrofuran and dried *in vacuo* to give [BMVpIm]Cl (1.16 g, 58%) as beige crystals. ¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 3 H, CH₂-CH₃), 1.21 (m, 2 H, CH₂-CH₃), 1.53 (m, 2 H, CH₂-CH₂-CH₂), 2.95 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2 H, Bn-CH₂-CH₂-Im), 3.43 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 2 H, Bn-CH₂-CH₂-Im), 3.73 (s, 3 H, Im-CH₃), 3.80 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2 H, Im-CH₂-Pr), 5.16 (d, ³J_{HH} = 11.1 Hz, 1 H, CH-CH_{2cis}), 5.62 (d, ³J_{HH} = 11.1 Hz, 1 H, CH-CH_{2trans}), 6.59 (dd, ³J_{HH} = 10.8 Hz, ³J_{HH} = 17.4 Hz, 1 H, CH-CH₂), 6.90 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2 H, BnH₅, H₃), 7.23 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2 H, BnH₂, H₆), 7.46 (br, 1 H, ImH₅), 7.83 (br, 1 H, ImH₄) ppm. ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 13.3 (CH₂-CH₃), 19.6 (CH₂-CH₃), 26.0 (Bn-CH₂-CH₂-Im), 31.7 (CH₂-CH₂-CH₃), 32.9 (Im-CH₃), 35.7 (Bn-CH₂-CH₂-Im), 48.1 (Im-CH₂-Pr), 114.3 (CH-CH₂), 121.0 (ImC₅), 123.9 (ImC₄), 126.8 (BnC₂, C₆), 128.7 (Bn, C₃, C₅), 135.8 (CH-CH₂), 136.7 (Bn, C₄), 137.3 (Bn, C₁), 145.3 (ImC₂) ppm. IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 494(s), 822(s), 1118(m), 1178(m), 1462(s), 1526(s, C=C-H), 2896(m), 2957(m), 3024(s, Ar-H) ESI-MS (CH₃CN): pos.: m/z (%) = 269.20 (100) [cation]⁺ ESI-HRMS (CH₃CN): C₁₈H₂₅N₂ [cation]⁺ calculated: 269.2018, found: 269.2012, decomp.: 190 °C.

2.3. General procedure for anion exchange through salt metathesis (1b, 2b, 3b)

The corresponding halide salt 1a, 2a or 3a was dissolved in Milli-Q water. At room temperature, a solution of LiN(Tf)₂ (1.0 eq) in water was slowly added under stirring, resulting in a white emulsion. Subsequently, this mixture was stirred for two hours at 50 °C. The organic and the aqueous phase separated over night. The hydrophobic organic phase was washed three times with Milli-Q water to

remove residual halides. The washing water of the third round was controlled by adding a few droplets of silver nitrate solution. The products were obtained as colourless to pale yellow room temperature ionic liquids. Prior to further reactions or analytics, the products were dried at 40 °C in high vacuum (10^{-7} mbar).

2.4. General polymerization procedure (P1, P2, P3)

A *Schlenk* flask was charged with a solution of 1b, 2b or 3b in acetone. In the case of P2, 0.5 eq styrene had to be added, since it was not possible to obtain high molecular-weight homopolymers. After addition of 2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (1.4 – 2.5 mol%), the reaction mixture was degassed by executing three freeze-pump-thaw circles with liquid nitrogen. The radical polymerization was initialized by heating to 60 °C for 4 hours, followed by cooling to 0 °C. The reaction mixture was then poured into cold methanol or dichloromethane, the formed precipitate was removed by filtration and dried in high vacuum (10^{-7} mbar) at 60 °C. The resulting polymers are shown in Fig. 2.

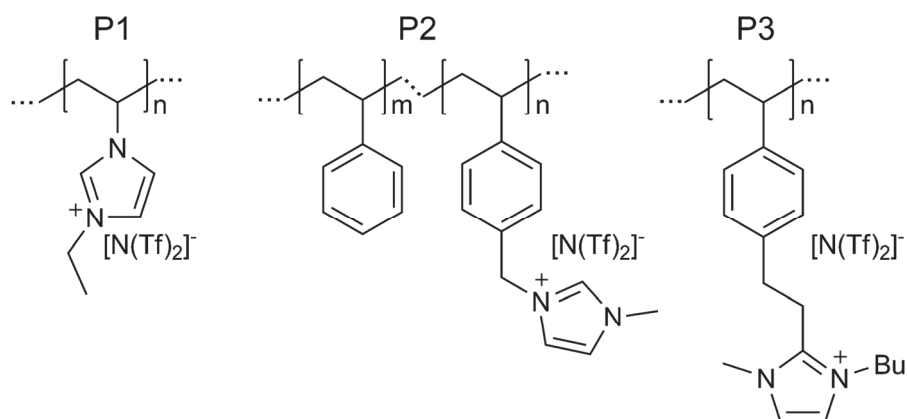


Fig. 2: Polymers P1, P2 and P3.

2.5. Impedance spectroscopy

Polymer samples for impedance measurements were prepared under N_2 atmosphere in a glovebox (MBraun, Unilab, <1 ppm O_2 , <1 ppm H_2O). The polymers or polymer salt mixtures were molten onto platinum-sputtered stainless steel electrodes with a diameter of 20 mm by means of a *Kofler* gradient heating table. In order to define a reproducible sample geometry, silica filaments of 319 μm

diameter acting as spacer were placed in parallel into the molten polymer. Subsequently, a second platinum-sputtered electrode with a diameter of 10 mm was placed on top. After cooling down, the electrode-sandwiched polymer was mounted into an air-tight sample cell. The ac impedance measurements were carried out in a frequency range from 1 MHz to 0.01 Hz at temperatures between -20 °C and 100 °C using a Novocontrol Alpha-AK impedance analyzer. RMS ac voltages of 100 mV were applied to the samples. The sample temperature was controlled by the Novocontrol Quatro Cryosystem. In order to obtain exact values of σ_{dc} , the impedance data were fitted in the Nyquist representation using the equivalent circuit shown in Fig. 3 (Fit carried out by ZView software (ScribnerAssociates)).

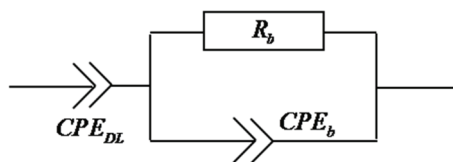


Fig. 3: Equivalent circuit used for fitting of impedance data.

In the equivalent circuit, the bulk impedance of the sample is represented by a bulk resistance R_b and a constant phase element CPE_b acting in parallel. The electrode polarization is described by a constant phase element CPE_{dl} acting in series to the bulk impedance. From the bulk resistance we calculated the bulk ionic dc conductivity $\sigma_{dc} = d / AR_b$.

2.6. Cyclic voltammetry

Cyclic voltammograms of the RTIL monomers were recorded under N_2 atmosphere in a glovebox (MBraun, Unilab, <1 ppm O_2 , <1 ppm H_2O). A temperature-controlled microcell (RHD Instruments) was used in a three electrode setup with a glass-encapsulated Pt wire of 0.5 mm diameter acting as working electrode, a Pt crucible with 40 μ L volume acting as container for the RTIL and as counter electrode, and a silver wire acting as pseudo-reference electrode. All electrodes were polished prior to usage with 0.25 μ m diamond paste from Kemet.

The cell was connected to a Novocontrol Alpha-AK mainframe with a Novocontrol POT/GAL 30V/2A electrochemical interface.

3. Results and Discussion

3.1. Cyclic voltammetry of monomers

In order to obtain information about the electrochemical stability and the purity of the RTILs, cyclic voltammograms were recorded at 25 °C and with a scan rate of 10 mV/s. For the determination of the electrochemical window (EW), a current density cutoff-limit of 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ was defined. This low cutoff-limit ensures a small amount of electrochemical conversions. According to investigations of Arduengo et al., the reduction of 1,3-dialkylimidazolium is related to the H(2) acidity [27]. Imidazolium can be deprotonated at C(2) with strong bases resulting in quite stable carbenes. Deprotonation of 2-methylated homologues is more difficult and requires stronger bases, leading to 2-alkylidene-imidazolines with strong ylide character [28]. Carbene formation is followed by a series of dealkylation or polymerization reactions which are still not completely clarified. After application of current densities higher than 1 mA/cm^2 in the cathodic regime, the formation of solid films was observed at the working electrode. The $\text{N}(\text{Tf})_2$ anions are oxidized in the anodic regime of the cyclic voltammograms forming radical species after N-S bond breaking [29].

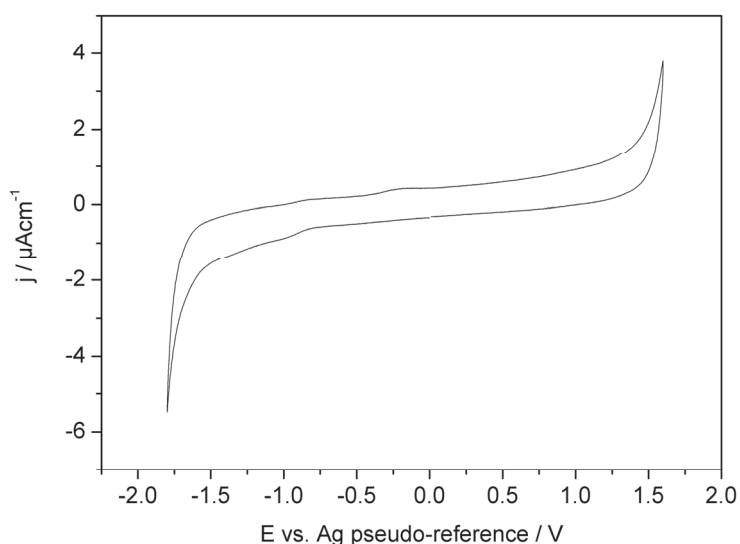


Fig. 4: Cyclic voltammogram of $[\text{MeVbIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$ 2b at Pt electrodes vs. Ag pseudo-reference electrode, recorded at 25 °C with a scan rate of 10 mV/s.

As an example, the cyclic voltammogram of 2b is shown in Fig. 4. Significant oxidation/reduction peaks between the anodic and cathodic composition limits are not detected, giving further indication for a high purity of the monomer. The most likely impurities are halides from the precursors. An investigation of 1b, 2b and 3b by means of ion chromatography revealed halide contents below 10 ppm.

The electrochemical windows of 2b and 3b are 3.3 V and 3.1 V, respectively. This is slightly narrower than the window for [EtViIm]N(Tf)₂ 1b (3.8 V). This decrease in stability is most likely due to the insertion of the aromatic benzene ring. In general, a comparison of the investigated vinyl compounds with aliphatic substituted imidazolium-N(Tf)₂ derivatives shows slightly smaller electrochemical windows. (Tab. 1)

Tab. 1: Comparison of the electrochemical windows of 1b, 2b and 3b with [EtMeIm]N(Tf)₂ known from literature³⁰. (All measured vs. Ag pseudo-reference electrode)

Compound	E _{red} (V)	E _{ox} (V)	EW (V)
[EtViIm]N(Tf) ₂ 1b	-1.3	2.5	3.8
[[MeVbIm] N(Tf) ₂ 2b	-1.6	1.7	3.3
[BMVpIm] N(Tf) ₂ 3b	-1.4	1.7	3.1
[EtMeIm] N(Tf) ₂	-2.0	2.1	4.1

3.2. Thermal analysis

Differential scanning calorimetry (DSC) was used to study phase transitions in the RTIL monomers as well as in the polymers. The measurements were carried out with a temperature gradient of 10 K/min over a temperature range from -120 °C to 50 °C for the monomers and from -80 °C to 200 °C for the polymers. In case of the monomers 1b and 3b, the only feature seen in DSC is a glass transition at -47 °C and -46 °C, respectively. In contrast, monomer 2b showed several transitions (Fig. 5). The glass transition temperature (-80 °C) is lower than for 1b and 3b, and with rising temperature, an exothermic process at -48 °C as well as two more endothermic processes at 9 °C and

22 °C are clearly detectable. The exothermic peak reflects most likely a recrystallization process. These crystallites are melting at higher temperature, and above 22 °C, 2b exists as isotropic melt.

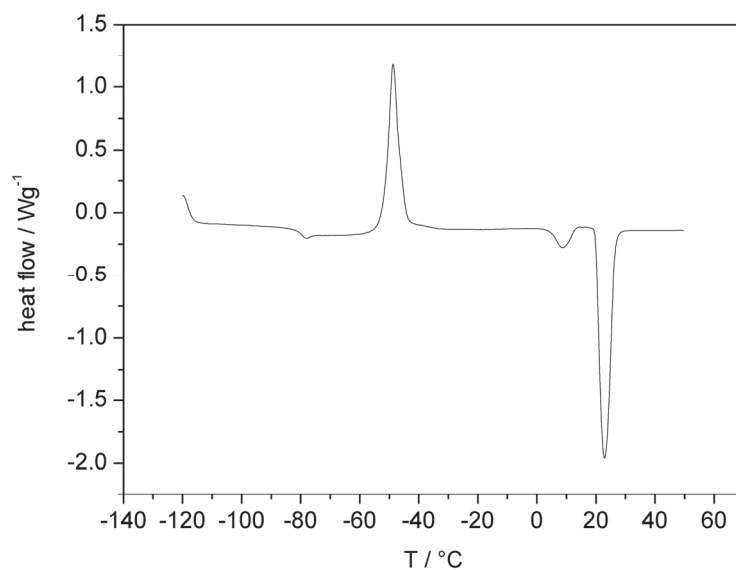


Fig. 5: DSC trace of [MeVbIm]N(Tf)₂ 2b during a heating experiment recorded at 10 K/min.

For the polymers P1, P2 and P3, no crystallization processes could be observed by DSC. The glass transition temperatures were found to be 60 °C for P1 and 40 °C for P2. In case of P3, no glass transition could be observed over the tested temperature range.

The thermal stability of the polymers was studied by thermo-gravimetric analyses (TGA). The TGA measurements were carried out in a nitrogen atmosphere and with a heating rate of 10 K/min.

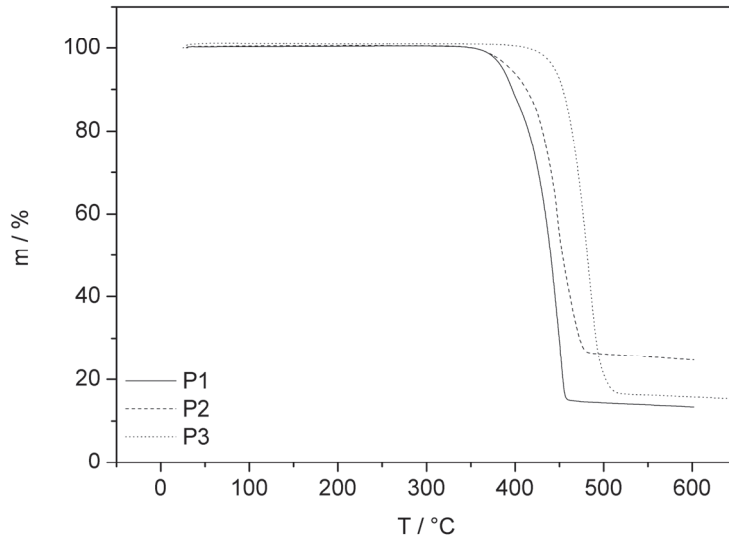


Fig. 6: TGA traces of P1, P2 and P3, recorded with 10 K/min under nitrogen atmosphere.

Fig. 6 shows that all polymers have a quite similar stability range. Up to 350 °C there is virtually no mass loss detectable. The high thermal stability of ionic liquids can also be found in their corresponding polymers.

3.3. Impedance analysis of pure polymers P1, P2 and P3

Impedance spectroscopic measurements were carried out on the pure polymers P1, P2 and P3 at different temperatures in order to obtain information about their ion conductivity. From the frequency-dependent complex impedance, $\hat{Z}(\nu) = Z'(\nu) + i \cdot Z''(\nu)$, the real part of the conductivity, $\sigma'(\nu)$, was calculated according to:

$$\sigma'(\nu) = \frac{d}{A} \cdot \frac{Z'(\nu)}{[Z'(\nu)]^2 + [Z''(\nu)]^2} \quad (1)$$

Here, d and A denote the thickness and the area of the sample, respectively.

Typical conductivity spectra of P3 are shown in Fig. 7. The low-frequency part of the spectra is characterized by electrode polarization via the formation of electrochemical double layers. This is a field of high interest especially concerning ionic liquid-based materials as electrolytes for supercapacitors. In dense ionic systems, like molten polyelectrolytes or ionic liquids, different

capacitive processes on different time scales take place, being responsible for the non-ideal shape of impedance spectra at low frequencies [31,32,33]. At intermediate frequencies, a conductivity plateau regime is detected. In this regime, $\sigma'(\nu)$ is identical to the bulk dc conductivity σ_{dc} , reflecting long-range ion transport. At higher frequencies, $\sigma'(\nu)$ increases with increasing frequency. This dispersive regime contains additional information about localized movements of ions in the electrolytes. The analysis of this regime is, however, beyond the scope of this paper.

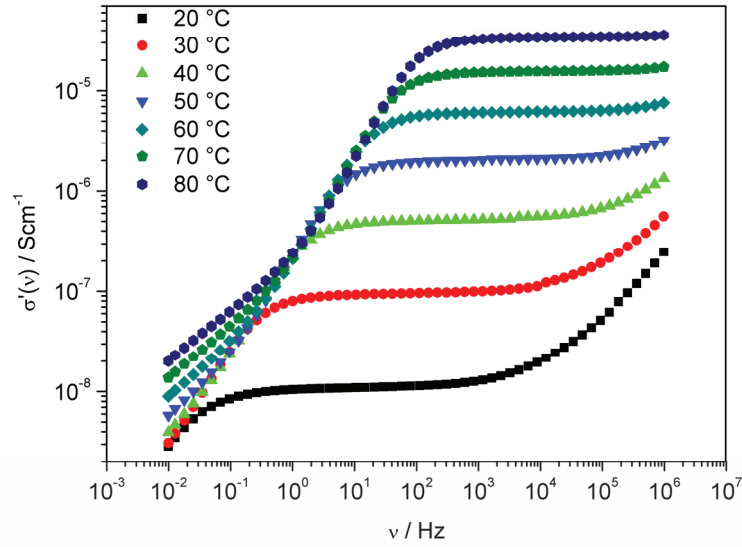


Fig. 7: Frequency-dependent conductivity spectra of poly[BMVpIm]N(Tf)₂ (P3) at different temperatures between 20 °C and 80 °C.

In Fig. 8 we present an Arrhenius plot of the dc conductivity of P3 in a temperature range from 0 °C to 80 °C. The data show a Vogel-Fulcher-Tamman-type behavior (eq. 2) which is typical for most polymer materials above the glass transition temperature T_g .

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp(-B/T - T_0) \quad (2)$$

σ_0 , B and T_0 (Vogel-temperature) are adjustable parameters. The increasing curvature of the Arrhenius plot with decreasing temperature indicates that T_g is below room temperature. A fit of the data to the VFT equation (eq. 2) results in a T_0 value of -28 °C. The dc conductivity of the material increases from $1.2 \cdot 10^{-8}$ S/cm at 20 °C to $9.8 \cdot 10^{-6}$ S/cm at 80 °C.

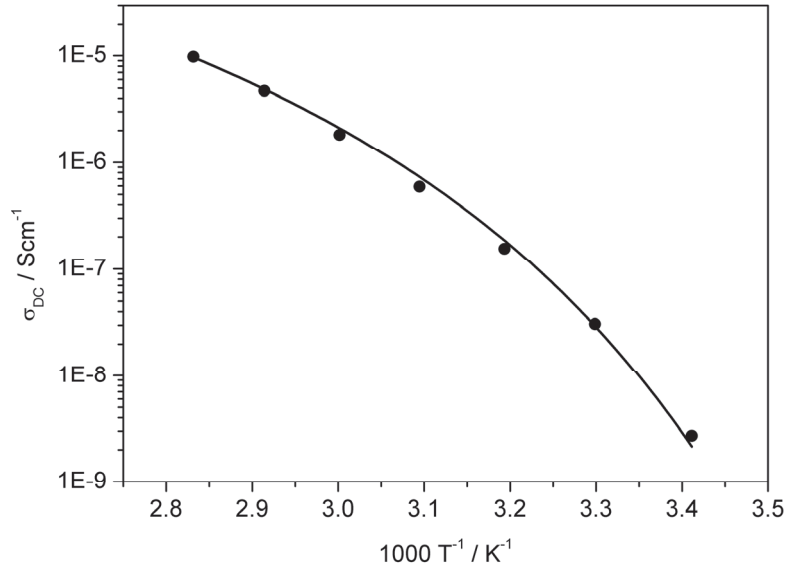


Fig.8: Arrhenius plot of the bulk ionic dc conductivity of poly[BMVpIm]N(Tf)₂P3 (points) with VFT fit (line).

In the case of polymers P1 and P2, the Nyquist plots above T_g are characterized by a single semicircle. Remarkably below T_g , the Nyquist plots show two semicircles, see Fig. 9. Via fits with two R||CPE elements in series two resistance values were obtained which were converted into conductivities, see Fig. 10. In the case of polymer P1, the two sub- T_g conductivities differ by 1-2 orders of magnitude, while in the case of polymer P2, they differ only by about half an order of magnitude.

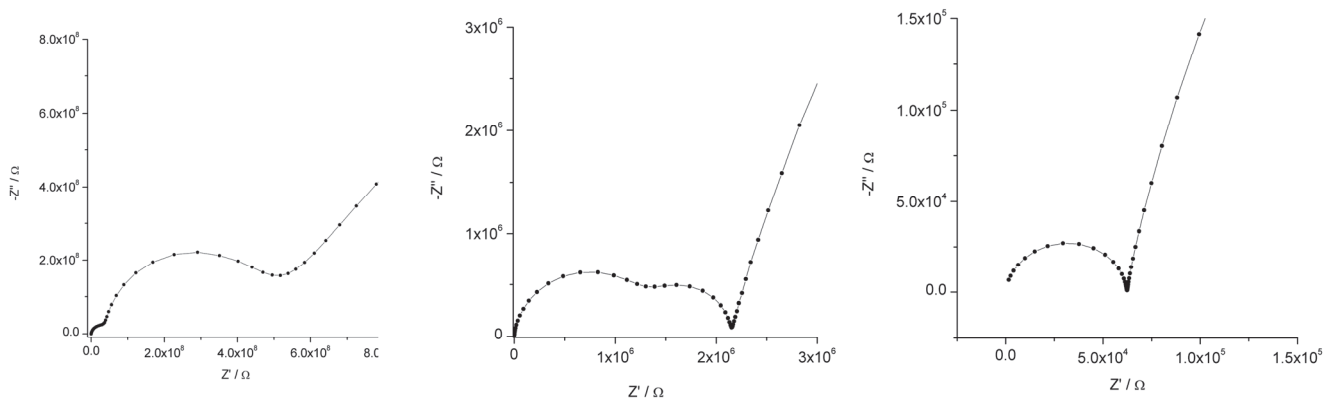


Fig. 9: Nyquist plots of the ac impedance spectra of P1 at different temperatures: a) (left) 40 °C, b) (middle) 60 °C, c) (right) 80 °C.

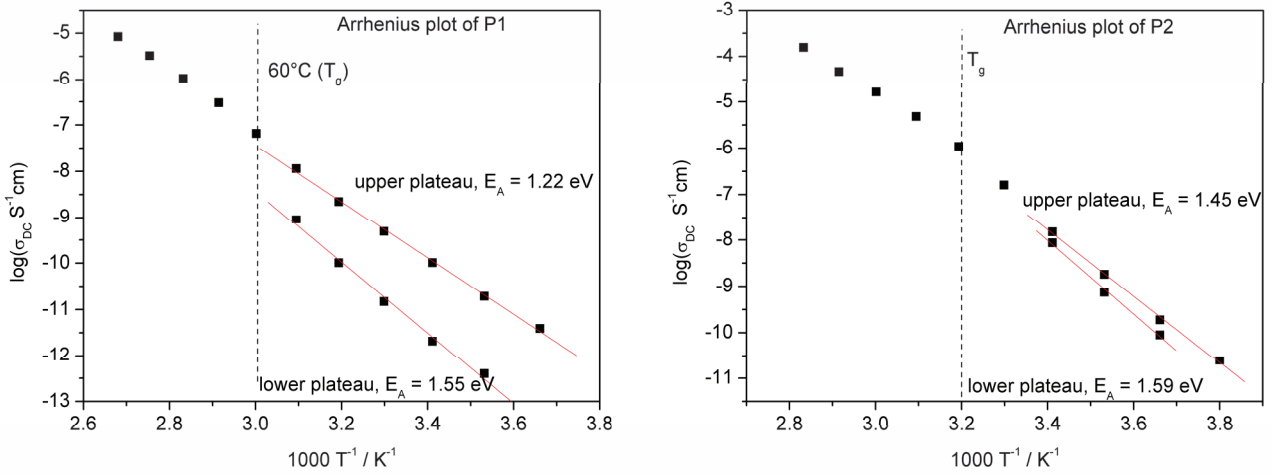


Fig. 10: Arrhenius plots of the bulk ionic dc conductivity of a) P1 (left) and b) P2 (right).

The sub- T_g conductivity data of polymers P1 and P2 were fitted by an Arrhenius law:

$$\sigma_{dc} \cdot T = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Here, A and E_A denote the preexponential factor and the activation energy of the dc conductivity, respectively, while k_B is Boltzmann's constant. The activation energies obtained from the fit are given in Fig. 10.

One possible explanation for the presence of two semicircles in the Nyquist plot is the coexistence of two different phases below T_g , e.g. a crystalline and an amorphous phase. However, neither the DSC measurements nor investigations with a polarization microscope nor a X-ray diffraction measurement gave any indication for the existence of different phases. Moreover, the used free radical polymerization method does not favor the formation of semicrystalline polymers.

Therefore we suggest that the distinct processes are related to the structure and dynamics of the polymer chains. Gel permeation chromatography (GPC) measurements revealed that the polymer chains consist of 8-10 repeat units, each repeat unit carrying one imidazolium cation. In the solid state, the only mobile ions are the $N(\text{Tf})_2$ anions, which are bound to the cations *via* electrostatic interactions. Therefore, it is straightforward to assume that below T_g when the polymer backbone is stiff, one can differentiate between localized movements of anions around a cation (intra-cation

hopping) and anion hopping between different cations (inter-cation hopping). The activation energy for intra-cation hopping should be lower than for inter-cation hopping, since inter-cation hopping requires the breaking of electrostatic bonds.

The differentiation between intra-cation hopping and inter-cation hopping should disappear when the cations in the side chain start to move. This is the case when (i) the polymer is heated above T_g and/or when (ii) the side chain contains flexible spacer groups. Therefore, the distinction between the two sub- T_g processes is clearest for polymer P1 and does not exist at all for polymer P3.

In order to support this interpretation, we consider the permittivity spectra $\varepsilon'(\nu)$ of polymer P1 shown in Fig. 11. At high frequencies in the $10^6 \text{ Hz} - 10^4 \text{ Hz}$ range, we find $\varepsilon'(\nu) \equiv \varepsilon'(\infty) \approx 10$, which is a typical high-frequency permittivity value also observed for many ionic liquids and glasses [34]. Below T_g , a second plateau $\varepsilon'(\nu) \equiv \varepsilon'(0) \approx 100$ occurs in the frequency range between 100 Hz and 1 Hz. Above T_g , this plateau is absent. The dielectric relaxation strength $\varepsilon'(0) - \varepsilon'(\infty)$ is a measure for the dipole fluctuations due to the fast process. Since only the N(Tf)_2 anions are mobile below T_g , we can calculate a localized mean square displacement of the anions according to reference [35]:

$$\langle \tilde{R}^2(\infty) \rangle_{cr} = \frac{6k_B T \varepsilon_0}{N_v q^2} [\varepsilon'(0) - \varepsilon'(\infty)] \quad (4)$$

Here, ε_0 denotes the permittivity of free space, N_v the number density of the N(Tf)_2 anions and q the ionic charge.

From Eq. (4), we obtain a root mean square displacement $\sqrt{\langle \tilde{R}^2(\infty) \rangle_{cr}} \approx 5 - 6 \text{ \AA}$, which is close to the diameter of the imidazolium cations and of the N(Tf)_2 anions. Thus, such a rms displacement value is expected for localized anion hopping around the cations.

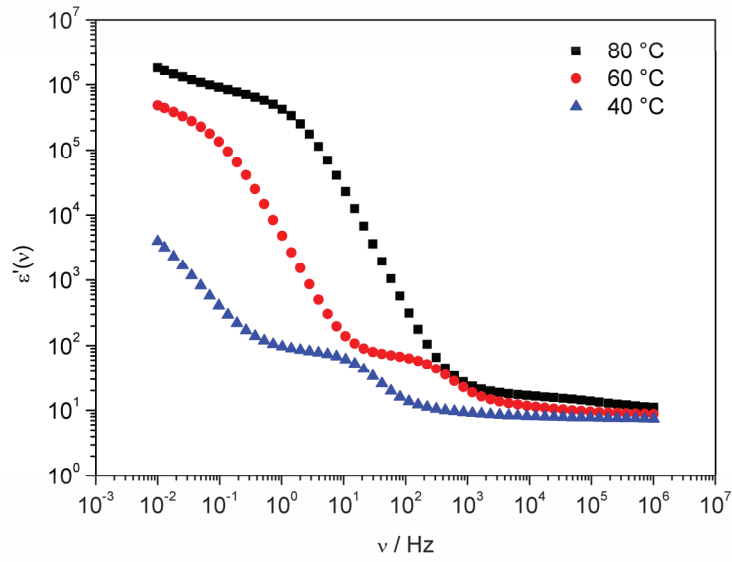


Fig. 11: $\varepsilon''(\nu)$ spectra for P1 at 40, 60 and 80 °C

In summary, we observe the following trends for the ion conduction in the pure polymers: The polymer P1 without spacer between polymer backbone and imidazolium side chain exhibits the lowest ionic conductivity ($3.2 \cdot 10^{-11}$ S/cm at 20 °C) and the difference between the conductivities of the two sub- T_g processes is most pronounced. Incorporating a benzyl ($C_6H_5-CH_2$) spacer unit between polymer backbone and imidazolium unit in polymer P2 results in a conductivity increase by about three orders of magnitude, see Tab. 2, and the distinction between fast and slow conduction process becomes weaker. In polymer P3, an additional CH_2 spacer unit is incorporated between backbone and imidazolium cation, and the distinction between the conduction processes disappears. However, the dc conductivity is slightly lower than for the polymer P2. The reason for this is not clear at present.

Tab. 2: Ionic dc conductivities for the three polymers P1, P2 and P3 at 20 °C

Polymer	σ'_{dc} (20 °C) $S^{-1}cm$
Poly[EtViIm]N(Tf) ₂ P1	3.2×10^{-11}
Poly[MeVbIm]-co-styrene N(Tf) ₂ P2	3.1×10^{-8}
Poly[BMVpIm] N(Tf) ₂ P3	1.2×10^{-8}

3.4. Impedance of lithium polyelectrolytes

In order to evaluate the potential of the polymer electrolytes for lithium battery applications, lithium electrolytes were synthesized by adding lithium salt, zwitterions and monomeric ionic liquid to the best conducting polymer P2. This was done by combining solutions of P2, LiN(Tf)₂, zwitterions, and monomeric ionic liquid in acetone, followed by removal of the solvent *in vacuo* at elevated temperatures.

$$\chi_{(Li^+)} = \frac{n_{(Li^+)}}{\sum n_{(additives)} + n_{(polymer)}} \quad (5)$$

In a first step, polymer / LiN(Tf)₂ mixtures with a molar fraction of Li⁺ of 0.33 and 0.5 were prepared. In a second step, a polymer / LiN(Tf)₂ / 1-methylimidazolium-3-(*n*-butanesulfonate) zwitterion (ZI) mixture with $\chi_{Li^+} = 0.25$ was prepared by adding an equimolar mixture of LiN(Tf)₂ and ZI. In Fig. 12 we present Arrhenius plots of the ionic conductivity of the three mixtures in comparison to that of the pure polymer P2.

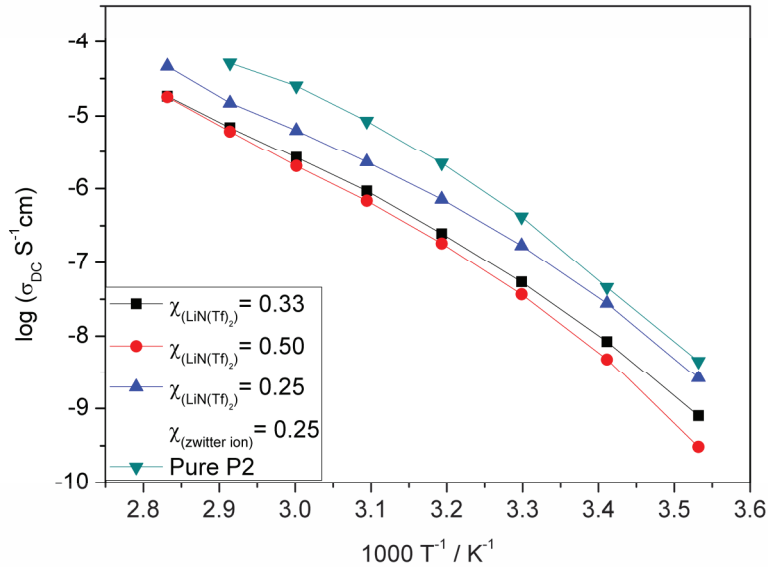


Fig. 12: Arrhenius plots of the dc conductivity of P2-based lithium electrolytes in comparison to the pure polymer P2.

The addition of $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ ($\chi_{\text{Li}^+} = 0.33$ and $\chi_{\text{Li}^+} = 0.5$) leads to a drop of the ionic conductivity by about one order of magnitude. The drop is most likely caused by the coulombic interactions between Li^+ ions and $\text{N}(\text{Tf})_2$ anions and resulting complex formation [36,37,38]. The further addition of zwitterions brings the conductivity almost back to the value of the pure P2. Zwitterions interact with both types of ions and thus weaken the $\text{Li-N}(\text{Tf})_2$ interaction [19,20,21,22,23], while not contributing themselves to the conductivity. However, the positive effect of the zwitterions does not lead to an ionic conductivity exceeding that of the pure polymer P2.

Therefore in a third step, we added the monomeric ionic liquid $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$ to the $\text{P2} / \text{LiN}(\text{Tf})_2$ mixture. We prepared two $\text{P2} / \text{LiN}(\text{Tf})_2 / [\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$ mixtures with $\chi_{\text{Li}^+} = 0.48$ and $\chi_{\text{Li}^+} = 0.45$ (by adding 3% and 10% (w/w) IL to the polymer-salt mixture with $\chi_{\text{Li}^+} = 0.5$).

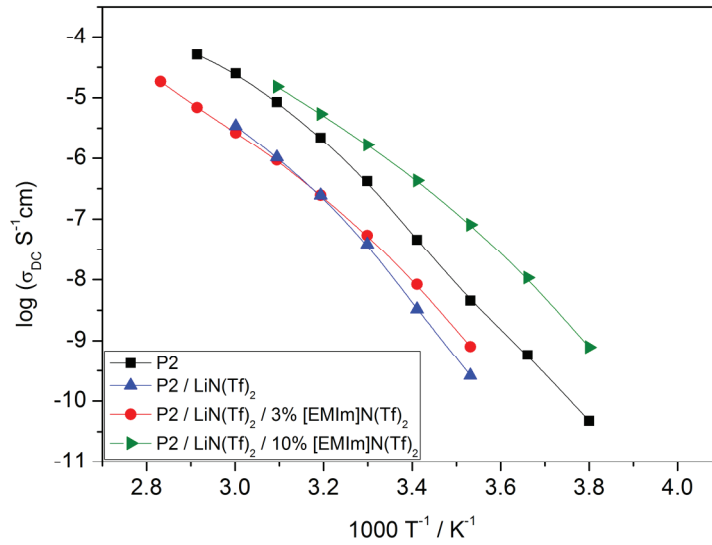


Fig. 13: Arrhenius plots of the dc conductivity of P2 with a $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ molar fracture of 0.5 and after addition of $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$. For comparison, the data for pure P2 are also shown.

As seen from the Arrhenius plot in Fig. 13, the addition of 3% $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$ to the polymer-salt mixture shows almost no effect on the conductivity. In contrast, after addition of 10% $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$, we observe an increase in conductivity by almost two orders of magnitude without significant loss of mechanical stability of the polymer. The room-temperature conductivity of the mixture with 10% IL is of the order of 10^{-6} S/cm . This value is still too low for lithium electrolyte

applications. However, due to the high miscibility of PolyILs and monomeric ILs, it should be no problem to further increase the molar ratio of IL to PolyIL and to further enhance the ionic conductivity. This will be the subject of future work.

4. Conclusions

Three imidazolium-based polymerizable ionic liquid monomers and the resulting polymer electrolytes were synthesized and characterized. One important difference between the polymers is the length of the spacer group between polymer backbone and imidazolium cationic unit in the side chain. For the polymer P1 with the most rigid side chain, we could clearly discriminate between two ion conduction processes below T_g , which we ascribed to intra-cation and inter-cation hopping of the $N(Tf)_2$ anions. The distinction between the processes is weaker in polymer P2 with a more flexible side chain and is completely absent in polymer P3 with the most flexible side chain. The room temperature conductivity of the pure polymer is in the range from 10^{-11} S/cm to 10^{-8} S/cm. In order to prepare lithium electrolytes for lithium battery applications, we mixed the best conducting polymer P2 with $LiN(Tf)_2$, imidazolium sulfonate zwitterions and monomeric ionic liquid [EMIm] $N(Tf)_2$. While the addition of $LiN(Tf)_2$ leads to a drop of the ionic conductivity, the further addition of the zwitterions enhances the conductivity almost up to values of the pure polymer P2. A much more pronounced conductivity enhancement was achieved by the addition of the monomeric ionic liquid to the P2 / $LiN(Tf)_2$ mixture. Even higher conductivities should be obtainable by adding more ionic liquid.

Finally, we note that the mixing with lithium salt, zwitterions and monomeric ionic liquid does not alter the mechanical stability of the polymer. Stable thin films could be made with all polymers studied here.

Acknowledgement

This work was financially supported by BASF SE, Ludwigshafen.

References and Notes

- (1) P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- (2) M. Patel, M. Gnanavel, A.J.J. Bhattacharyya, *Mater. Chem.* 21 (2011) 17419-17424.
- (3) M.A. Navarra, J. Manzi, L. Lombardo, S. Panero, B. Scrosati, *ChemSusChem* 4 (2011) 125-130.
- (4) B. Berns, H. Deligöz, B. Tieke, F. Kremer, *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008) 409-418.
- (5) H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 255-261.
- (6) M.D. Green, T.E.J. Long, *Macromol. Sci. Part C: Polymer Reviews* 49 (2009) 291-314.
- (7) J. Lu, F. Yan, J. Texter, *J. Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 431-448.
- (8) J. Yuan, M. Antonietti, *Polymer* 52 (2011) 1469-1482.
- (9) H. Ohno, K. Ito, *Chem. Lett.* 8 (1998) 751-752.
- (10) M. Yoshizawa, W. Ogihara, H. Ohno, *Polym. Adv. Technol.* 13 (2002) 589-594.
- (11) M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, H. Ohno, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1057-1162.
- (12) R. Marcilla, J.A. Blazquez, J. Rodriguez, J.A. Pomposo, D. Mecerreyes, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 42 (2004) 208-212.
- (13) R. Marcilla, F. Alcaide, H. Sardon, J.A. Pomposo, C. Pozo-Gonzalo, D. Mecerreyes, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 482-488.
- (14) Y.S. Vygodskii, O.A. Mel'nik, E.I. Lozinskaya, A.S. Shaplov, I.A. Malyschkina, N.D. Gavrilova, K.A. Lyssenko, M.Y. Antipin, D.G. Golovanov, A.A. Korlyukov, N. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, *Polym. Adv. Technol.* 18 (2007) 50-63.
- (15) A. Garcia-Bernabé, V. Compan, M.I. Burguete, E. Garcia-Verdugo, N. Karbass, S.V. Luis, E.J. Riande, *Phys. Chem. C* 114 (2010) 7030-7037.

-
- (16) V. Sans, N. Karbass, M.I. Burguete, V. Compan, E. Garcia-Verdugo, S.V. Luis, M. Pawlak, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 1894-1906.
- (17) M. Yoshizawa, H. Ohno, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1723-1728.
- (18) S. Washiro, M. Yoshizawa, H. Nakajima, H. Ohno, *Polymer* 45 (2004) 1577-1582.
- (19) H. Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogiwara, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2079-2083.
- (20) M. Byrne, J.M. Pringle, C. Tiyaipiboonchaiya, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2733-2738.
- (21) D.Q. Nguyen, J. Hwang, J.S. Lee, H. Kim, H. Lee, M. Cheong, B. Lee, H.S. Kim, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 109-114.
- (22) H.S. Park, S.R. Kwon, Y.M. Jung, H.S. Kim, H.J. Lee, W.H. Hong, *Chem. Commun.* 2009, 6388-6390.
- (23) J. Cardoso, O. Soria-Arteche, G. Vazquez, O. Solorza, I.J. Gonzalez, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14261-14268.
- (24) W.L.F. Armarego, D.D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, fourth ed., Elsevier, Burlington, 1996.
- (25) M.N. Park, Y.S. Lee, H. Lee, Y.K.J. Han, *Power Sources* 196 (2011) 5109-5114.
- (26) J.H. Kim, J. Bong-Hyun, B. Jang-Woong, Y.S. Lee, *Tetrahedron Letters* 45 (2004) 5827-5831.
- (27) A.J. Arduengo, R.L. Harlow, M.J. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 361-363.
- (28) N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R.J. Boese, *Chem. Soc. Chem. Commun.* (1993) 1136-1137.
- (29) P.C. Howlett, E.I. Izgorodina, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Z. Phys. Chem.* 220 (2006) 1483-1498.

-
- (30) A.B. McEwen, H.L. Ngo, K. LeCompte, J.L.J. Goldman, *Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1687-1695.
- (31) M. Drüschler, B. Huber, S. Passerini, B. Roling, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 3614-3617.
- (32) M. Drüschler, B. Huber, B. Roling, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 6802-6808.
- (33) R. Atkin, N. Borisenko, M. Drüschler, S.Z. El Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber, B. Roling, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 6849-6857.
- (34) J.M. Hyde, T. Tomozawa, *J. Non-Cryst.Solids* 109 (1989) 18-26.
- (35) B. Roling, C. Martiny, S. Brückner, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 214203/1 – 9.
- (36) P. Johansson, P. Jacobsson, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2691-2697.
- (37) P. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1493-1498.
- (38) J.-C. Lassègues, J. Grondin, C. Aupetit, P. Johansson, *J. Phys. Chem. A.* 113 (2009) 305-314.

Synthesis of Novel Lithium Salts Containing Pentafluorophenylamido-based Anions and Investigation of their Thermal and Electrochemical Properties

By Benedikt Huber*, Thomas Linder, Kristof Hormann, Till Frömling, Jörg Sundermeyer, and Bernhard Roling

Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg, Germany

Dedicated to Paul Heitjans on the occasion of his 65th birthday

(Received February 3, 2012; accepted in revised form May 3, 2012)

(Published online June 18, 2012)

Lithium Salts / Ion Transport / Thermal Stability / Electrochemistry

Three novel lithium salts, lithium bis(pentafluorophenyl)amide $\text{LiN}(\text{Pfp})_2$, lithium pentafluorophenyl(trifluoromethylsulfonyl)imide $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf})$ and lithium pentafluorophenyl(nonafluorobutylsulfonyl)imide $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$ were synthesized and characterized with respect to their thermal and electrochemical properties. $\text{LiN}(\text{Pfp})_2$ decomposes at 108 °C, whereas $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf})$ and $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$ show a much higher thermal stability of 307 °C and 316 °C, respectively. The ionic conductivity at 100 °C measured by means of impedance spectroscopy decreases in the order $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf}) > \text{LiN}(\text{Tf})_2 > \text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$. Both, the activation energy and entropy for ion conduction in the new salts are lower than in $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ (LiTFSI), most likely due to the lower symmetry of the new anions. The electrochemical stability and ionic conductivity of $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf})$ and $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$ solutions (0.1 mol/l) in ethylene carbonate/dimethyl carbonate (1 : 3 w/w) are slightly lower than those of the LiTFSI solution, but still sufficient for application in lithium ion batteries. The high thermal stability of the novel salts and their stability towards hydrolysis makes them attractive candidates for overcoming the drawbacks of LiPF_6 -based electrolytes at elevated temperatures.

1. Introduction

In state-of-the-art lithium ion batteries, lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) is by far the most commonly used lithium salt [1]. Although it does not show particularly outstanding properties in comparison to other salts, like lithium tetrafluoroborate (LiBF_4), lithium hexafluoroarsenate (LiAsF_6) or lithium trifluoromethanesulfonate (LiOTf), it was the combination of a fairly good solubility in organic carbonates, of a good ionic conductivity and a good electrochemical stability of these solutions that led to its

* Corresponding author. E-mail: huberb@staff.uni-marburg.de

commercialization [2]. Furthermore, LiPF_6 -based electrolytes are non-corrosive with respect to aluminium [3,4]. The drawback of LiPF_6 and the strongest limitation of electrolytes containing LiPF_6 is, however, its thermal instability and an extreme moisture sensitivity [1,5].

The low thermal stability of LiPF_6 -based electrolytes causes serious safety risks in lithium batteries. In case of a thermal runaway, LiF and HF are formed among other toxic species [6,7]. Therefore, there is a strong need for developing salts with higher thermal stability in common battery electrolyte solvents. The ideal candidates should be completely soluble in non-aqueous dipolar aprotic solvents or ionic liquids and should dissociate into mono- or oligonuclear ions with high mobility. In particular, high transference numbers for lithium ions are required. Important requirements regarding the anion are chemical and electrochemical stability as well as low toxicity. Up to now, no lithium salt is known that fulfils these requirements. A promising candidate which still is widely used in academic research is lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide $\text{LiN}(\text{Tf})_2$ (LiTFSI) [8–10]. This lithium salt performs well in many physicochemical categories, but it does not inhibit aluminium corrosion [3,4]. Better inhibiting properties can be achieved by the introduction of longer fluorinated side chains [3,11–13].

Here, we report on three novel lithium salts containing N-bonded electron withdrawing pentafluorophenylamido groups, namely lithium bis(pentafluorophenyl)amide $\text{LiN}(\text{Pfp})_2$, lithium pentafluorophenyl(trifluoromethylsulfonyl)imide $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Tf})$ and lithium pentafluorophenyl(nonafluorbutylsulfonyl)imide $\text{LiN}(\text{Pfp})(\text{Nf})$ [14,15]. This work is dedicated to the synthesis, solid state structural and thermal properties as well as a comprehensive electrochemical characterization of the neat salts in solid state and in organic carbonate solutions. For comparison, commercially available LiTFSI was also investigated.

2. Experimental

2.1 Chemicals and analysis

All reactions and manipulations were carried out under an atmosphere of purified argon using Schlenk techniques and an inert atmosphere glove box (MBraun MB 150 BG-I). All solvents were dried using standard procedures [16] stored and high-end dried by passing a stream *via* absorption columns filled with alumina/molecular sieve (3 Å)/R3-11G-catalyst (BASF AG). NMR spectra were recorded at the following spectrometers: BRUKER ARX 200, BRUKER AC 300, BRUKER ARX 300. F-F-coupling constants within the C_6F_5 moieties are not listed since all signals are pseudo-multiplets originating from higher-order coupling. All *ortho*-F atoms appear as pseudo duplets, the *meta*-F and *para*-F atoms as pseudotriplets. All observed pseudo-coupling constants are in the range between 18 and 22 Hz. Infrared spectra were recorded as KBr pellets with a BRUKER IFS 88 spectrometer or as nujol mulls between KBr plates using a NICOLET 510 M spectrometer. EI mass spectra were recorded with a FINNIGAN MAT CH7 spectrometer. ESI mass spectra were recorded by means of a FINNIGAN TSQ 700 spectrometer using acetonitrile as transport medium. Elemental analyses were performed with a CHN-Rapid-Analyzer (HERAEUS). Thermogravimetric analyses were carried out with a METTLER Toledo TGA/SDTA 851° under a constant stream of nitrogen in



Scheme 1. Preparation of LiN(Pfp)_2 (**1**).

alumina crucibles. Dynamic scanning calorimetry (DSC) was performed on a Netzsch STA 409 CD. All chemicals were purchased from the companies SIGMA–ALDRICH, ACROS or MERCK and purified according to standard procedures. LiTFSI was obtained from SIGMA–ALDRICH. The following substances were prepared according to literature procedures and purified by sublimation prior to further usage: H-N(Pfp)_2 [17], H-N(Pfp)(Tf) and H-N(Pfp)(Nf) [14,18].

2.2 Synthesis

Bis(pentafluorophenyl)amine is easily obtained by the reaction of LiNH_2 with C_6F_6 [17]. Its lithium salt, prepared by treatment with *n*-butyllithium in hexane is only sparingly soluble in hydrocarbons but soluble in dipolar aprotic solvents or ethers. Here we report the synthesis of ether-free lithium bis(pentafluorophenyl)amide LiN(Pfp)_2 (**1**). It is obtained by applying lithium bis(trimethylsilyl)amide as a weakly nucleophilic base in toluene as solvent (Scheme 1). This also avoids a small scale side reaction, nucleophilic attack of BuLi at the perfluorinated aromatic ring.

As **1** shows only limited thermal stability (Fig. 1) compared to the standard electrolyte LiTFSI , which decomposes at a temperature of 360°C , we synthesized novel lithium salts derived from the asymmetrically substituted sulfonamides $(\text{F}_5\text{C}_6)\text{N(H)SO}_2\text{CF}_3$ (H-N(Pfp)(Tf)) and $(\text{F}_5\text{C}_6)\text{N(H)SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ (H-N(Pfp)(Nf)) [14]. The latter are strong NH-acids, similar to the corresponding acid H-TFSI , and form a number of ionic liquids or even crystalline hydroxonium salts when crystallized from water-saturated ether [14]. The synthesis of the desired lithium salts is straightforward using the same protocol applied in the synthesis of **1** (Scheme 2). The resulting compounds LiN(Pfp)(Tf) **3** and LiN(Pfp)(Nf) **4** were obtained as colourless powders, which were insoluble in toluene and other hydrocarbons. But they show good solubility in THF and DMSO as well as in organic carbonates.

Synthesis of LiN(Pfp)_2 **1:** In a Schlenk flask 0.97 g (2.77 mmol) H-N(Pfp)_2 were dissolved in 20 ml of toluene under warming. Then a solution of 0.47 g (2.77 mmol) $\text{LiN(SiMe}_3)_2$ in 10 ml toluene was added *via* a syringe. The resultant suspension was stirred for 12 h at 80°C . All volatiles were removed at reduced pressure, the residue washed with hexane and dried in vacuo (10^{-2} mbar, RT). LiN(Pfp)_2 (**1**) is obtained as a colourless powder in a yield of 0.54 g (55%). ^{19}F -NMR($[\text{D}_6]$ -DMSO, 282 MHz): $\delta = -185.7$ (m, 2F, *p*-F), -170.10 (pt, 4F, *m*-F), -160.6 ppm (pd, 4F, *o*-F); IR (Nujol): 570(w), 722(w), 823(w), 964(w), 999(m), 1031(s), 1179(w),

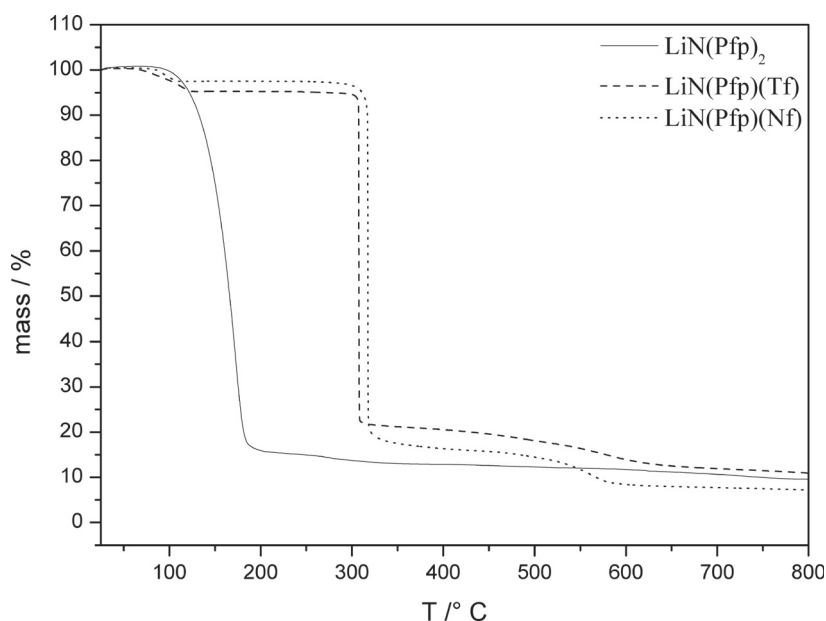
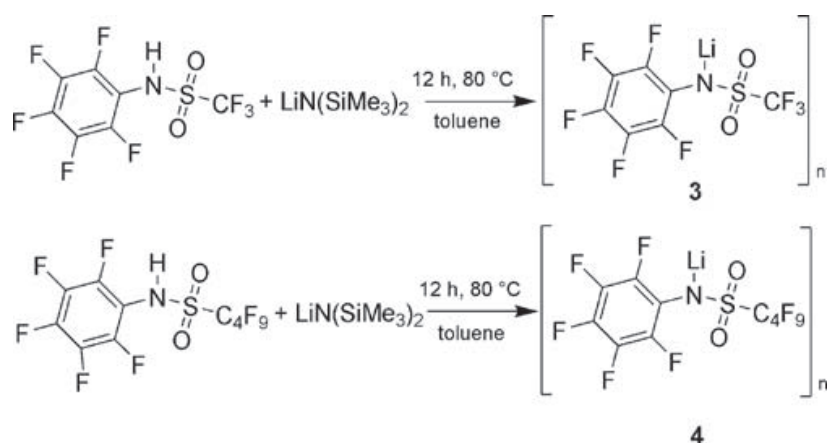


Fig. 1. TGA traces of LiN(Pfp)_2 (solid), LiN(Pfp)(Tf) (dashed) and LiN(Pfp)(Nf) (dotted). The scan rate was 10 K/min.



Scheme 2. Preparation of LiN(Pfp)(Tf) (**3**) and LiN(Pfp)(Nf) (**4**).

1266(w), 1305(w), 1520 cm^{-1} (s); ESI-MS (negative mode): m/z (%): 348.0 (100%) $[\text{N(Pfp)}_2]^-$; elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{12}\text{F}_{10}\text{LiN}$: C 40.56, N 3.94; found C 40.19 N 4.04.

Synthesis of 2: A glass tube was charged with 0.50 g of **1** and placed into an electric oven. The tube was attached to the vacuum line (10^{-2} mbar) and the oven was slowly heated to 220 °C. In the cooler part of the tube a yellowish sublimate was observed. The sublimate was collected and washed with warm hexane to remove impurities caused by H-N(Pfp)_2 . The resulting colourless solid was dried in vacuo (10^{-2} mbar, RT) to yield 0.18 g of **2**. ^{19}F -NMR(C_6D_6 , 282 MHz): δ = −161.4 (pdt, 4F, *m*-F, C_6F_5), −160.8 (pdd, 4F, NCCFCF, phenazine), −154.9 (pdd, 4F, NCCF, phenazine), −149.6 (pt, 2F, *p*-F, C_6F_5), −141.6 ppm (ps, 4F, *o*-F, C_6F_5); IR (KBr): 479(m), 608 (m), 666(w), 684(w), 765(m), 822(m), 929(m), 995(m), 1067(s), 1097(m), 1166(w), 1190(w), 1260(w), 1321(w), 1443(m), 1509(s), 1619(s), 1637 cm^{-1} (s); MS

(70 eV): m/z (%): 658 (80%) [M^+], 491 (100%) [$M^+ - C_6F_5$]; elemental analysis calcd (%) for $C_{24}F_{18}N_2$: C 43.79, N 4.26; found C 43.83, N 4.29.

Synthesis of LiN(Pfp)(Tf) 3: In a Schlenk flask 0.49 g (1.54 mmol) H-N(Pfp)(Tf) were dissolved in 20 ml toluene upon warming. Then a solution of 0.25 g (1.54 mmol) LiN(SiMe₃)₂ in 10 ml toluene was added *via* a syringe. The resultant suspension was stirred for 12 h at 80 °C. All volatiles were removed at reduced pressure and the residue was washed with hexane. After drying in vacuo (10^{-2} mbar, RT), compound **3** was obtained as a colourless powder in a yield of 0.44 g (88%). ¹⁹F-NMR ([D₆]-DMSO, 282 MHz): $\delta = -168.2$ (pt, 1F, *p*-F), -166.8 (pt, 2F, *m*-F), -146.1 (d, 2F, *o*-F), -77.5 ppm(t, 3F, CF₃); IR (Nujol): 556(w), 608(w), 722(w), 801(w), 909(m), 988(s), 1049(s), 1123(s), 1203(s), 1262(m), 1332(m), 1507 cm⁻¹ (s); ESI-MS (negative mode): m/z (%): 314.0 (100%) [N(Pfp)(Nf)⁻]; elemental analysis calcd (%) for C₇F₈LiNO₂S: C 26.17, N 4.36; found C 25.41 N 4.82.

Synthesis of LiN(Pfp)(Nf) 4: In a Schlenk flask 1.11 g (2.38 mmol) H-N(Pfp)(Nf) were dissolved in 20 ml toluene upon warming. Then a solution of 0.40 g (2.38 mmol) LiN(SiMe₃)₂ in 10 ml toluene was added *via* a syringe. The resultant suspension was stirred for 12 h at 80 °C. All volatiles were removed at reduced pressure and the residue was washed with hexane. After drying in vacuo (10^{-2} mbar, RT), compound **4** was obtained as a colourless powder in a yield of 0.99 g (88%). ¹⁹F-NMR([D₆]-DMSO, 282 MHz): $\delta = -168.2$ (pt, 1 F, *p*-F), -166.8 (pt, 2F, *m*-F), -149.8 (pd, 2 F, *o*-F), -125.8 (s, 2F, SO₂CF₂), -120.8 (t, 2F, SO₂CF₂CF₂), -114.1 (t, 2F, F₃CCF₂), -80.4 ppm (t, 3F, CF₃); IR (Nujol): 501(w), 593(m), 722(w), 784(w), 901(m), 989 (s), 1056(s), 1136(s), 1060(s), 1211(s), 1310(s), 1518 cm⁻¹ (s); ESI-MS (negative mode): m/z (%): 464.0 (100%) [N(Pfp)(Nf)⁻]; elemental analysis calcd (%) for C₁₀F₁₄LiNO₂S: C 25.48, N 2.97; found C 24.40 N 2.63.

2.3 Impedance spectroscopy

Pellets of polycrystalline LiTFSI, LiN(Pfp)(Tf) and LiN(Pfp)(Nf) were prepared under N₂ atmosphere in a glovebox (MBraun, Unilab, < 1 ppm O₂, < 1 ppm H₂O) by employment of a hydraulic press (PERKIN ELMER), applying a pressure of approximately 620 bar. Prior to pellet preparation, the salts were dried in ultra high vacuum (10^{-7} mbar) at room temperature. The pellets were sandwiched between conducting polymer electrodes (EMI-tec AS61) and mounted into an air-tight sample cell. The ac impedance measurements were carried out in a frequency range from 1 MHz to 0.01 Hz at temperatures between 80 °C and 120 °C using a NOVOCONTROL Alpha-AK impedance analyzer. Rms ac voltages of 100 mV were applied to the samples. The sample temperature was controlled by the NOVOCONTROL QuatroCryosystem.

2.4 Cyclic voltammetry

Solutions of lithium salts (0.1 mol/l) in ethylene carbonate/dimethyl carbonate (1 : 3 by weight) were prepared under N₂ atmosphere in a glovebox (MBraun, Unilab, < 1 ppm O₂, < 1 ppm H₂O). The measurements were carried out under N₂ atmosphere in an electrochemical microcell (rhd-instruments) with a sample volume of

40 μl [19,20]. A polycrystalline glass-surrounded and highly polished (0.25 μm diamond paste from Kemet) platinum wire acted as working electrode (electrode area 0.785 mm^2), whereas a platinum crucible (40 μl) acted as both sample compartment and counter electrode. A silver wire was used as quasi reference electrode. Cyclic voltammograms were recorded at 20 $^\circ\text{C}$ with a scan rate of 20 mV/s using a NOVOCONTROL Alpha-AK mainframe with a NOVOCONTROL POT/GAL 30 V/2 A electrochemical interface.

3. Results and discussion

3.1 Hydrolysis analysis

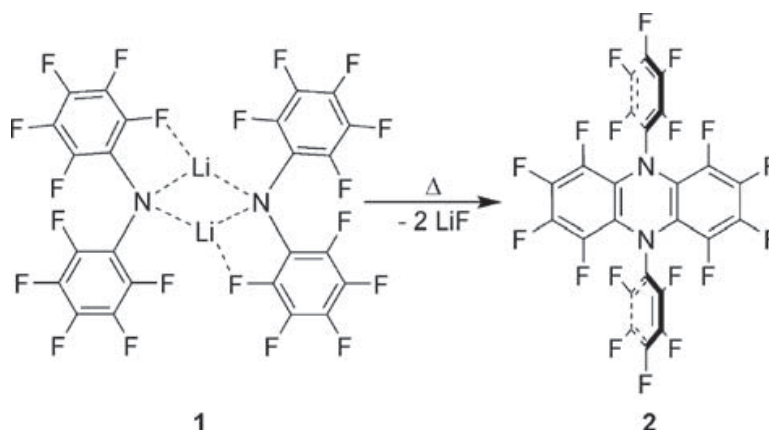
In a first series of experiments, the stability of **1** towards hydrolysis was tested. A solution of **1** in $[\text{D}_6]$ -DMSO reveals a signal at $\delta_{\text{F}} = -185.7$ ppm for the *para* fluorine atom in the 282 MHz ^{19}F -NMR spectrum whereas the same atom in the free amine H-N(Pfp)_2 appears low field shifted at $\delta_{\text{F}} = -165.5$ ppm. An experiment to convert **1** into the free amine by addition of water was carried out. It could be shown that addition of water to **1** in $[\text{D}_6]$ -DMSO did not produce any amount of free amine, the first product of hydrolysis of a metal amide, detectable by this method. In this respect it is worth mentioning, that the pK_{a} (DMSO at 25 $^\circ\text{C}$) of H-N(Pfp)_2 is 12.6 [21]. For its preparation this fairly strong NH-acidic compound has to be generated from its salts by treatment with strong acids such as HCl (aq.) [17]. **1** is slightly hygroscopic, but no further hydrolysis is observed at ambient temperatures.

The stability towards hydrolysis was also demonstrated by ^{19}F -NMR spectroscopy by adding water to a $[\text{D}_6]$ -DMSO solution of **3** and **4**. Whereas the signals for the *para* fluorine atoms of the (Pfp) moiety in the anions appear at $\delta_{\text{F}} = -168.2$ ppm (**3**) and $\delta_{\text{F}} = -168.2$ ppm (**4**), no traces of the corresponding sulfonamide acids with chemical shifts of $\delta_{\text{F}} = -163.9$ ppm (H-N(Pfp)(Tf)) and $\delta_{\text{F}} = -165.8$ ppm (H-N(Pfp)(Nf)) were detectable by the NMR method.

3.2 Thermal analysis

Furthermore, the thermal stability of **1** was investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The TGA reveals the beginning of mass loss at 108 ± 1 $^\circ\text{C}$. At 180 ± 1.1 $^\circ\text{C}$ a strong mass loss of about 85% was observed (Fig. 1).

Since the thermal decomposition occurs in one sharp step, attempts were made to isolate and characterize the decomposition product. To this end, a sample of **1** was heated *in vacuo* (10^{-2} mbar) in a glass tube slowly to 220 $^\circ\text{C}$ by means of an electric oven. In the cooler region of the tube a bright yellow substance was collected. After washing with warm hexane the remaining colourless solid was identified as the perfluorinated dihydrophenazine derivative 5,10-bis(pentafluorophenyl)-5,10-dihydro-octafluorophenazine **2** by means of NMR spectroscopy, MS and elemental analysis. The formation of **2** can be realized by elimination of two equivalents of LiF from dimer **1**. The ease of this reaction (Scheme 3) is a consequence of the already existing intramolecular Li-F contacts, two of them being very short. For structural details of the three lithium salts under investigation see supplementary material of [14] and [15].



Scheme 3. Formation of **2**.

To investigate the thermal stability of the compounds **3** and **4**, TGA measurements were carried out again (Fig. 1). It is found that incorporation of a (Tf) or (Nf) group has a strong impact on the thermal stability of these lithium salts. **3** starts to decompose (0.05% weight loss) at a temperature of $307 \pm 1.5^\circ\text{C}$ whereas **4** decomposes at temperatures above $316 \pm 1.5^\circ\text{C}$. This thermal stability is sufficient for the desired electrochemical applications.

Additional to the thermogravimetric analyses, dynamic scanning calorimetry (DSC) was performed in order to get information about possible phase transitions. In the temperature range from 20°C to the decomposition temperature, no phase transitions were detected for the salts LiN(Pfp)(Tf) and LiN(Pfp)(Nf) .

3.3 Impedance spectroscopy

Impedance spectroscopic measurements were carried out on the lithium salts LiN(Pfp)(Tf) and LiN(Pfp)(Nf) in order to obtain information about their lithium ion conduction properties in the solid state. For comparison, impedance spectra were also taken for the well-known salt LiTFSI . From the frequency-dependent complex impedance, $\hat{Z}(\nu) = Z'(\nu) + i \cdot Z''(\nu)$, the real part of the conductivity, $\sigma'(\nu)$, was calculated according to:

$$\sigma'(\nu) = \frac{d}{A} \cdot \frac{Z'(\nu)}{[Z'(\nu)]^2 + [Z''(\nu)]^2} \quad (1)$$

Here, d and A denote the thickness and the area of the sample, respectively.

As an example, Fig. 2 shows $\sigma'(\nu)$ spectra for LiN(Pfp)(Tf) at different temperatures between 80°C and 116°C . The low-frequency part of the spectra is characterized by a plateau regime. In this regime, $\sigma'(\nu)$ is identical to the bulk dc conductivity σ_{dc} , reflecting long-range lithium ion transport. At higher frequencies, $\sigma'(\nu)$ becomes frequency-dependent. This dispersive regime contains additional information about localized movements of lithium ions in the salts. The analysis of this regime is, however, beyond the scope of this paper.

In Fig. 3 we present an Arrhenius plot for the bulk dc conductivity σ_{dc} of all lithium salts. In the temperature regime of our study, the ionic conductivity is highest for

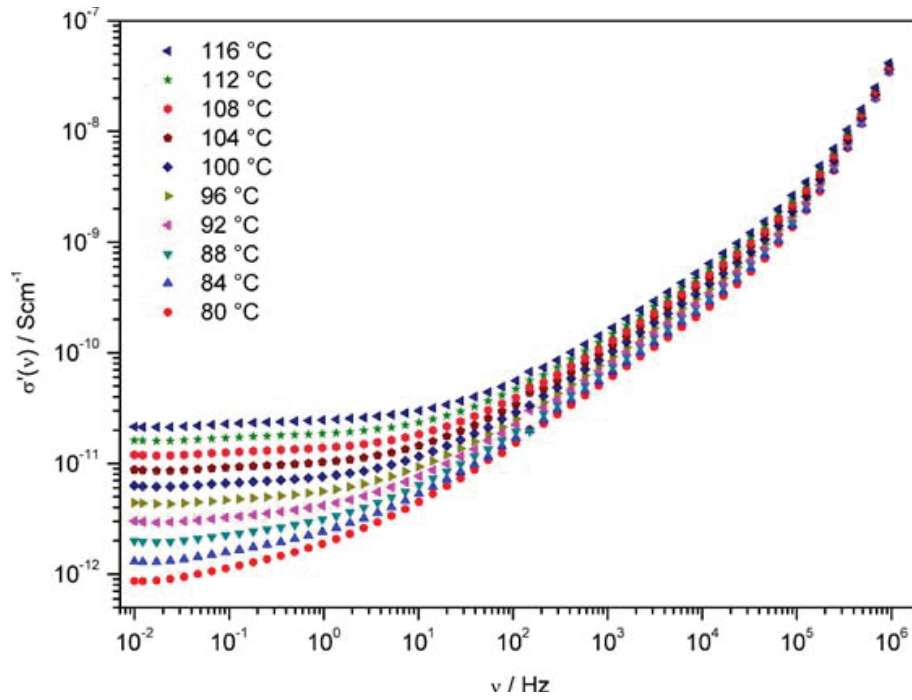


Fig. 2. Conductivity spectra of solid Li-N(Pfp)(Tf) at different temperatures.

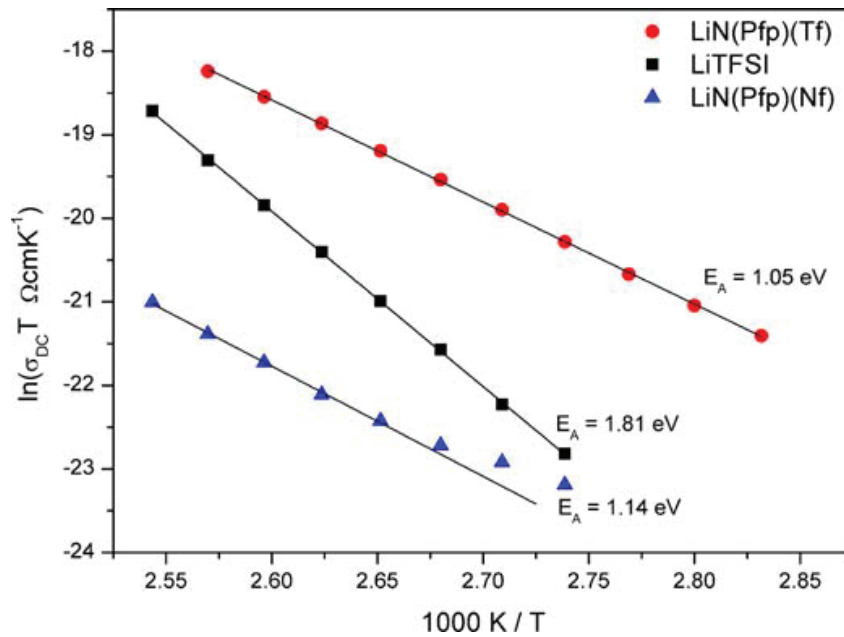


Fig. 3. Arrhenius plot of the *dc* conductivity of LiN(Pfp)(Tf), Li-N(Pfp)(Nf) and LiTFSI.

LiN(Pfp)(Tf), second highest for LiTFSI and lowest for LiN(Pfp)(Nf). The data were fitted by the Arrhenius law:

$$\sigma_{dc} \cdot T = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (2)$$

Here, A and E_A denote the preexponential factor and the activation energy of the *dc* conductivity, respectively, while k_B is Boltzmann's constant.

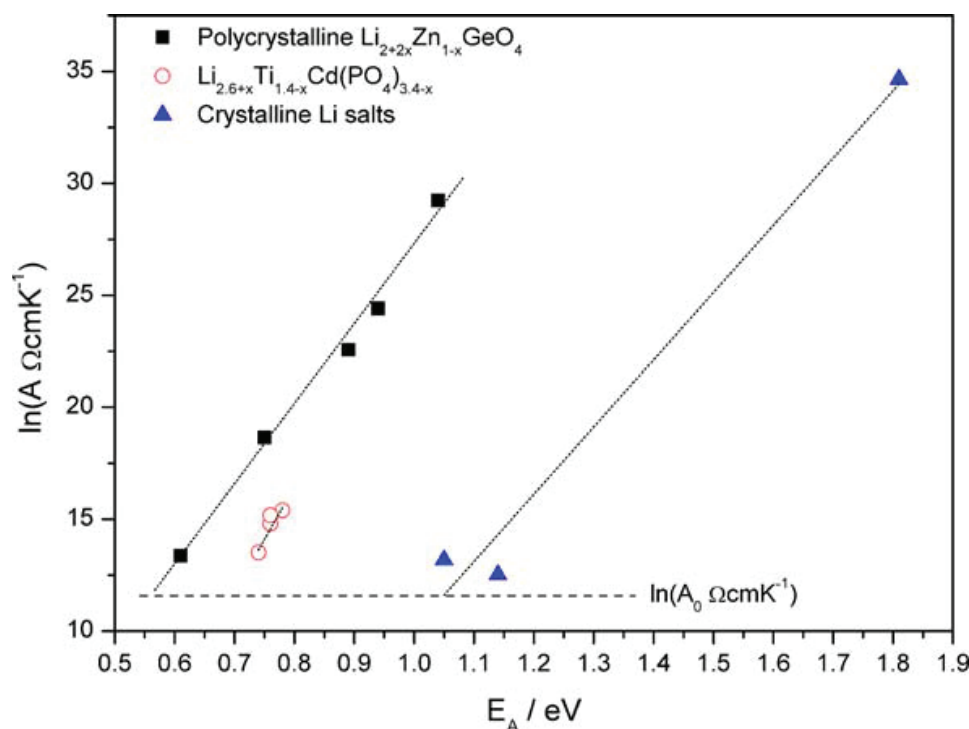


Fig. 4. Meyer–Neldel plot of preexponential factors and activation energies. Data for crystalline [22] and glassy LISICON-type [23] materials from the literature are shown for comparison.

Table 1. Results of Arrhenius fits and dc conductivity at 100 °C.

Substance	E_A/eV	$\ln(A/\Omega\text{cm K}^{-1})$	$\sigma_{dc}(100\text{ }^\circ\text{C})/\text{S cm}^{-1}$
Li TFSI	1.81 ± 0.010	34.6 ± 0.3	1.15×10^{-12}
Li N(Pfp)(Tf)	1.05 ± 0.006	13.1 ± 0.2	8.80×10^{-12}
Li N(Pfp)(Nf)	1.14 ± 0.027	12.5 ± 0.8	3.65×10^{-13}

The conductivity of all salts follows the Arrhenius law, except for LiN(Pfp)(Nf) at low temperatures. The activation energy decreases in the order: E_A (LiTFSI) $>$ E_A (LiN(Pfp)(Nf)) \approx E_A (LiN(Pfp)(Tf)). Remarkably, the LiN(Pfp)(Nf) salt with the lowest conductivity exhibits almost the same activation energy as the LiN(Pfp)(Tf) salt with the highest conductivity. This result implies that there must be huge differences in the preexponential factors A .

In Fig. 4, we plot the preexponential factor A logarithmically vs. the activation energy E_A ; the corresponding values are given in Table 1. The two new Li-salts show similar activation energy as well as similar preexponential factors, whereas LiTFSI with its higher activation energy also exhibits a higher preexponential factor.

This feature is in agreement with the well known Meyer–Neldel rule (MN rule) [22–24]. This rule predicts that for a family of ion conducting materials with similar structures, the expression

$$\log(A) = \alpha \cdot E_A + \beta \quad (3)$$

holds. Two examples of lithium ion conductor families from the literature are included in Fig. 4. Polycrystalline LISICON materials of composition $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ [22] and LISICON-type glasses of composition $\text{Li}_{2.6+x}\text{Ti}_{1.4-x}\text{Cd}(\text{PO}_4)_{3.4-x}$ [23] are well described by the MN rule.

From a theoretical point of view, materials are expected to obey the MN rule, when the majority of the ions is trapped in deep potentials, so that thermal activation is necessary for generating mobile ions. An example is the formation of mobile interstitial ions and vacancies in crystals. In this case, the activation energy E_A can be written as the sum of two terms:

$$E_A = E_A^{\text{act}} + E_A^{\text{mig}} \quad (4)$$

The first term E_A^{act} is the energy required for the thermal activation of the trapped ions, whereas the second term E_A^{mig} denotes the activation energy for the migration of the activated ions (*e.g.* migration of defects in crystals). The activation of trapped ions is also characterized by an activation entropy S_A^{act} which enters the preexponential factor A :

$$A = \frac{N_V \cdot e^2 \cdot a^2 \cdot \nu_0}{6k_B} \cdot \exp\left(\frac{S_A^{\text{act}}}{k_B}\right) = A_0 \cdot \exp\left(\frac{S_A^{\text{act}}}{k_B}\right) \quad (5)$$

Here, N_V and a denote the number density of all ions in the sample and the hopping distance, respectively, while e is the elementary charge. The attempt frequency for ionic hops, ν_0 , can be identified with the rattling frequency of the ions in their potential cages. Inserting typical values for these quantities results in $\ln(A_0 \cdot \Omega \text{cm/K}) \approx 11.5$ [24].

The Meyer–Neldel rule is now based on the assumption that

$$S_A^{\text{act}} = \frac{E_A^{\text{act}}}{T_0} \quad (6)$$

This equation implies that at the temperature T_0 , the free energy for the activation of trapped ions becomes zero. From Eqs. (4)–(6) it follows that

$$\ln(A) = \ln(A_0) + \frac{E_A - E_A^{\text{mig}}}{kT_0} \quad (7)$$

in agreement with the MN rule Eq. (3). Equation (7) can be used to extract the parameters E_A^{mig} and T_0 from experimental data. While our data follow the MN rule in a qualitative fashion, the $\ln(A)$ vs. E_A data do not show a linear relation. This implies that the similarities in the structure and in the ion conduction mechanisms are not sufficient to generate an exact Meyer–Neldel-type behaviour. Consequently, we cannot extract quantitative information about E_A^{mig} and T_0 . However, we can use Eq. (5) for calculating the activation entropy, S_A^{act} . We obtain $S_A^{\text{act}} = 23.14 \cdot k_B$ for LiTFSI. In the case of LiN(Pfp)(Tf) and LiN(Pfp)(Nf), the activation of Li ions is characterized by a negligible energy and entropy. These results point to a correlation between the activation entropy S_A^{act} and the symmetry of the anions. The TFSI anion is the most symmetric one, which should result in a high packing density of the anions in the crystal. A high packing density is beneficial for an optimal coordination of Li ions by oxygen and thus for the existence of well-defined Li sites with a low potential energy. In thermal equilibrium,

the configurational entropy of the Li ions on these sites should be low. By thermal activation, Li ions on interstitial sites and vacancies can be formed, leading to an increase of the potential energy and of the configurational entropy. This is reflected in a high activation energy and a high activation entropy for lithium ion conduction in LiTFSI.

Replacing the TFSI anions by the less symmetric N(Pfp)(Tf) or N(Pfp)(Nf) anions should lead to a lower packing density of the anions and to a less favorable coordination of the lithium ions. Thus, as compared to LiTFSI, the lithium ions in LiN(Pfp)(Tf) and LiN(Pfp)(Nf) should possess a higher potential energy and a higher configurational entropy. This should result in a lower activation energy and entropy for lithium ion transport, in agreement with our experimental results. As already mentioned, LiN(Pfp)(Tf) exhibits the highest ionic conductivity in the temperature window of our measurements. The lithium ion coordination in LiN(Pfp)(Tf) appears to be much less optimal than in LiTFSI. This leads to a higher ionic conductivity of LiN(Pfp)(Tf) as compared to the other two lithium salts.

We have also studied the electrochemical behaviour of the salts in solution. The electrochemical stability window and the ionic conductivity at room temperature have been determined. For this purpose, an electrochemical microcell was filled with salt solutions of 0.1 mol/l in ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate (DMC) (1 : 3 by weight). For LiTFSI, an ionic conductivity of 3.28 mS cm^{-1} was obtained. The new salts show values in the same order of magnitude, 1.96 mS cm^{-1} for LiN(Pfp)(Nf) and 1.30 mS cm^{-1} for LiN(Pfp)(Tf) (20°C). The lower conductivity in comparison to LiTFSI is most likely due to the introduction of bulky (Pfp) groups resulting in a lower diffusion coefficient of the anions. A quantitative analysis of the influence of the anion radius on the dynamics in solution would require additional measurements of individual diffusion coefficients. This is beyond the scope of the present paper.

The electrochemical stability window in solution was determined by means of cyclic voltammetry. Cyclic voltammograms of the new salts are depicted in Fig. 5. All cyclic voltammograms shown here were recorded on platinum working electrodes. In contrast to glassy carbon electrodes for example, many electrochemical processes can be observed. Aurbach *et al.* published some detailed studies of noble metal electrodes in organic solvent-based lithium electrolytes [25,26]. According to their investigations based on electrochemical quartz crystal microbalance- and spectro-electrochemical measurements, the peaks between -2 V and -3 V are due to underpotential lithium deposition (UDP) and finally lithium reduction, the two peaks in the return trace at -2.2 V and -1.6 V are due to the anodic stripping of the UDP materials. The reduction process starting at -1 V is most likely caused by remaining traces of water or oxygen.

Due to the relatively large background (capacitive) currents of $20\text{--}50 \mu\text{A cm}^{-2}$, the cut-off current density for the definition of the electrochemical window was chosen as $200 \mu\text{A cm}^{-2}$. The electrochemical window was found to be 4.9 V in case of LiTFSI and 4.2 V in case of the new salts (Table 2).

The electrochemical window is limited in the anodic region by oxidation of the fluorinated anions, and in the cathodic range by reduction of the lithium ions. All cyclic voltammograms in Fig. 5 show reversible lithium reduction at -2.9 V vs. a Ag quasi-reference electrode. In the anodic range, TFSI anions are oxidized at 2.0 V , whereas N(Pfp)(Tf) and N(Pfp)(Nf) anions decompose at 1.3 V . During decomposition, the

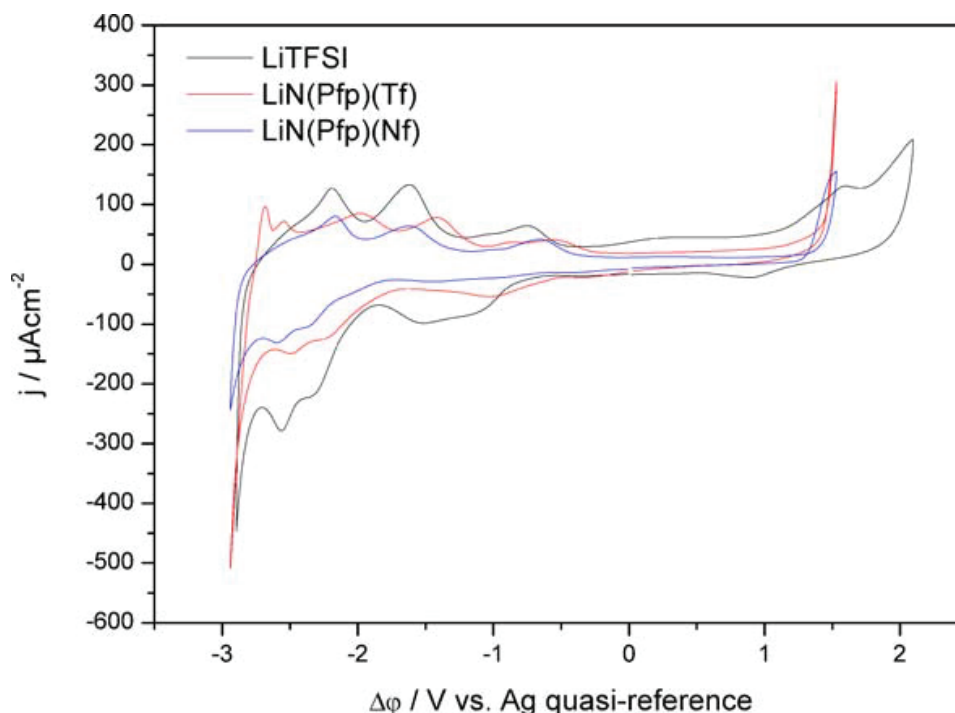


Fig. 5. Cyclic voltammograms of LiTFSI, LiN(Pfp)(Tf) and LiN(Pfp)(Nf), recorded at 20 °C and a scan rate of 20 mV/s.

Table 2. Conductivity and electrochemical stability of salt solutions (0.1 mol/l) in EC/DMC 1 : 3 at 20 °C.

Substance	$\sigma_{dc} / \text{mS cm}^{-1}$	electrochemical window/V
Li TFSI	3.28	4.9
Li N(Pfp)(Tf)	1.30	4.2
Li N(Pfp)(Nf)	1.96	4.2

TFSI anions undergo N-S bond breaking forming radical species [27]. This reaction is also possible in case of LiN(Pfp)(Tf) and LiN(Pfp)(Nf). The smaller electrochemical window of the latter components is most probably caused by presence of the aromatic (Pfp) group, even though the electron density of the aromatic group is considerably reduced by the $-I$ effect of the F substituents. The stability window of the new salts should still be sufficient for many battery applications.

4. Conclusions

LiN(Pfp)₂, LiN(Pfp)(Tf) and LiN(Pfp)(Nf) salts have been synthesized and investigated regarding their thermal and electrochemical properties. LiN(Pfp)₂ decomposed already at 108 °C, this is clearly dedicated to the fact that (Pfp) is not such a strong $-I$, $-M$ substituent as are (Tf) and (Nf). Therefore, this salt was excluded from further investigations. LiN(Pfp)(Tf) and LiN(Pfp)(Nf) showed much higher thermal stabilities, decomposing above 307 °C and 316 °C, respectively.

Electrochemical properties were determined in the solid state and in alkyl carbonate solutions, LiTFSI was used as a well-known reference substance. It was found that the solid state ionic *dc* conductivity at 100 °C decreases in the order LiN(Pfp)(Tf) > LiTFSI > LiN(Pfp)(Nf). As a result of lower symmetry of the new anions, lithium ion coordination in the novel salts seems to be less optimal as compared to LiTFSI. This results in a lower activation energy and entropy for ion conduction in the novel salts.

The ionic conductivity of the novel salts in alkyl carbonate solutions is only slightly lower as compared to LiTFSI. The electrochemical window of the novel salts as compared to LiTFSI is similar on the cathodic side, but slightly narrower on the anodic side.

Acknowledgement

We thank the central divisions for NMR spectroscopy and elemental analysis of our department for the characterization of samples.

References

1. K. Xu, Chem. Rev. **104** (2004) 4303.
2. K. Ozawa, Solid State Ionics **69** (1994) 212.
3. L. J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, and R. Atanasoski, J. Power Sources **68** (1997) 320.
4. W. K. Behl and E. J. Plichta, J. Power Sources **72** (1998) 132.
5. U. Heider, R. Oesten, and M. Jungnitz, J. Power Sources **81** (1999) 119.
6. G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J. M. Tarascon, and S. Laruelle, J. Power Sources **178** (2008) 409.
7. G. Gachot, P. Ribière, D. Mathiron, S. Grugeon, M. Armand, J. B. Leriche, S. Pilard, and S. Laruelle, Anal. Chem. **83** (2011) 478.
8. L. A. Dominey, V. R. Koch, and T. J. Blakely, Electrochim. Acta **37** (1992) 1551.
9. K. Xu, N. D. Day, and C. A. Angell, J. Electrochem. Soc. **143** (1996) L209.
10. K. Sann, J. Roggenbuck, N. Krawczyk, H. Buschmann, B. Luerßen, M. Fröba, and J. Janek, Electrochim. Acta **60** (2012) 1.
11. K. Kanamura, T. Umegaki, S. Shiraishi, M. Ohashi, and Z. Takehara, J. Electrochem. Soc. **149** (2002) A185.
12. H. Han, J. Guo, D. Zhang, S. Feng, W. Feng, J. Nie, and Z. Zhou, Electrochem. Commun. **13** (2011) 265.
13. H. B. Han, S. S. Zhou, D. J. Zhang, S. W. Feng, L. F. Li, K. Liu, W. F. Feng, J. Nie, H. Li, X. J. Huang, M. Armand, and Z. B. Zhou, J. Power Sources **196** (2011) 3623.
14. T. Linder and J. Sundermeyer, Chem. Commun. (2009) 2914.
15. J. Sundermeyer, B. Roling, T. Linder, T. Frömling, and B. Huber, Eur. Pat. Appl. EP 2314572 A1 (2011).
16. W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Vol. 4, Elsevier, Burlington (1996).
17. R. Koppang, Acta Chem. Scand. **25** (1971) 3067.
18. R. D. Trepka, J. K. Harrington, J. W. McConville, K. T. McGurran, A. Mendel, D. R. Pauly, J. E. Robertson, and J. T. Waddington, J. Agr. Food Chem. **22** (1974) 1111.
19. B. Huber and B. Roling, Electrochim. Acta **56** (2011) 6569.
20. B. Roling, M. Drüschler, and B. Huber, Faraday Discuss. **154** (2012) 303.
21. a) V. M. Vlasov, M. I. Terekhova, E. S. Petrov, A. I. Shatenshtein, and G. G. Yakobson, Zhurnal Organicheskoi Khimii **17** (1981) 2025; b) V. M. Vlasov, M. I. Terekhova, E. S. Petrov, A. I. Shatenshtein, and G. G. Yakobson, J. Org. Chem. USSR **17** (1981) 1807.

22. D. P. Almond and A. R. West, *Solid State Ionics* **18/19** (1986) 1105.
23. C. R. Mariappan and G. Govindaraj, *J. Non-Cryst. Solids* **352** (2006) 2737.
24. A. S. Nowick, W. K. Lee, and H. Jain, *Solid State Ionics* **28–30** (1988) 89.
25. D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, and H.-J. Kim, *Electrochim. Acta* **50** (2004) 247.
26. D. Aurbach, M. Daroux, P. Faguy, and E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **297** (1991) 225.
27. P. C. Howlett, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane, *Z. Phys. Chem.* **220** (2006) 1483.

Mikromesszelle für die Elektrochemie

Benedikt Huber, Marcel Drüschler, Bernhard Roling

Wenn neue Elektrolytmaterialien aus dem Labor nur in sehr geringen Mengen vorliegen, ist eine entsprechend kleine Messzelle erforderlich, um sie zu charakterisieren.

Die Suche nach neuen Anoden-, Kathoden- oder Elektrolytmaterialien erfordert eine ganze Reihe elektrochemischer Experimente sowohl an den einzelnen Materialien als auch an kompletten elektrochemischen Zellen. Beispiele sind cyclovoltammetrische und impedanzspektroskopische Untersuchungen, der Lithium-Interkalation in Anoden- und Kathodenmaterialien, des elektrochemischen Stabilitätsfensters und der Leitfähigkeit von Elektrolyten sowie der Bildung von Passivschichten (SEI) an der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche.

Leistungsfähige und sichere Energiespeichersysteme benötigen neue Elektrolytmaterialien. Hier findet man mittlerweile eine ganze Bandbreite von flüssigen über gelartige bis hin zu festen Materialien.¹⁾

Elektrolytmaterialien untersuchen

Die Vielfalt der Elektrolytmaterialien stellt hohe Anforderungen an die Messtechnik und die elektrochemischen Messzellen. Hierbei ist die Probenmenge eine kritische Größe. Viele der elektrochemischen Standard-Messzellen sind für wässrige Elektrolyte mit Volumina von 20 bis 50 mL und mehr konstruiert. Oft liegen aber gerade im Labormaßstab synthetisierte Materialien nur in Submilliliter-Mengen vor.

Auch in der Analyse gealterter und ausgefallener Akkumulatorzellen (post-mortem oder auch forensische Analyse genannt) sind die Probenmengen in der Regel sehr klein. Bei diesen Analysen werden die Akkumulatorzellen immer wiederkehrenden Lade- und Entladezyklen unterworfen, bis eine kritische Restkapazität beispielsweise von 80 Prozent des ursprünglichen Werts erreicht ist. Anschließend werden sie möglichst zerstörungsfrei geöffnet und die Einzelkomponenten mit verschiedenen Verfahren analysiert, um die Faktoren für die Kapazitätsabnahme auszumachen. Die bei der forensischen Analyse zur Verfügung stehenden Elektrolytmengen bewegen sich bei typischen Testzellen im Milligrammbereich.

Aufbau der Messzelle

Für Probenmengen von weniger als einem Milliliter eignet sich das neu entwickelte Messsystem Microcell HC, bestehend aus Messaufbau (Abbildung 1) und Regeleinheit. Das System ist modular aufgebaut, so dass Probenwechsel schnell und mit wenig Aufwand möglich sind. Die Basis des Systems ist eine temperierbare Plattform, die ein Peltier-element schnell heizt oder kühlt.

Auf der temperierbaren Plattform stecken die Herzstücke des Systems – die Messzellen. Elektroden und Temperatursensoren werden über das Stecksystem kontaktiert. So verlaufen die Messungen unter Temperaturkontrolle mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ K zwischen -40°C bis $+100^{\circ}\text{C}$.

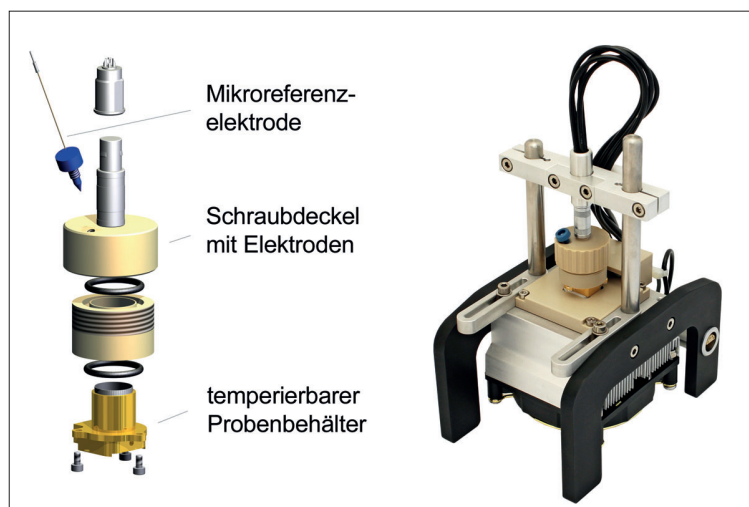


Abb. 1. Links: Messzelle für flüchtige Flüssigelektrolyte; rechts: Messsystem Microcell HC (ohne Temperaturregler), bestehend aus temperierbarer Plattform und aufgesteckter Messzelle.

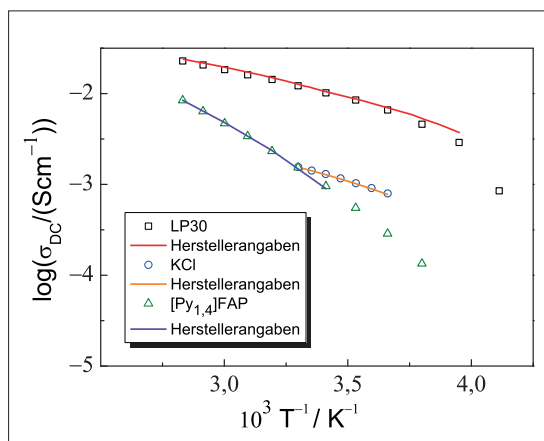


Abb. 2. Ergebnisse für die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten verschiedener Elektrolyte und Vergleich mit Herstellerangaben.

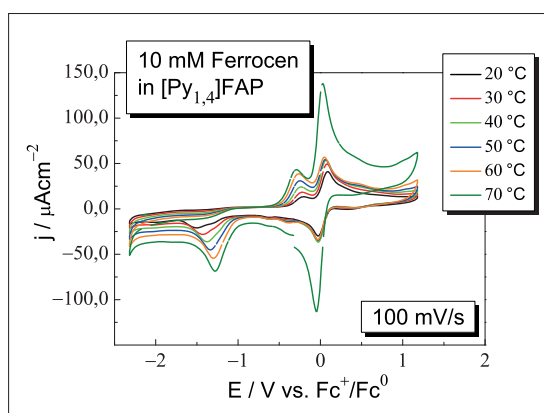


Abb. 3. Temperaturabhängige Cyclovoltammogramme einer Lösung von Ferrocen in $[Py_{1,4}]FAP$.

Die Mess- und Regelelektronik sitzt in einem separaten Gehäuse, dadurch kann die Basis flexibel und platzsparend eingesetzt werden, beispielsweise in Handschuhboxen.

Um möglichst unterschiedliche flüssige, gelartige und feste Materialien zu untersuchen, gibt es für das Microcell-System eine Reihe verschiedener Messzellen. Bei den Messzellen für Flüssigelektrolyte beträgt das minimale Probenvolumen zwischen 20 μL und 0,8 mL. Es stehen offene und geschlossene Zellen zur Verfügung, je nachdem, ob die Probe schwer oder leicht flüchtig ist. Durch das Stecksystem lassen sich die einzelnen Messzellen schnell austauschen, so dass ein Probenwechsel nur wenige Minuten dauert. Somit lassen sich in kurzer Zeit mehrere Flüssigelektrolyte charakterisieren oder auch aufeinander folgende Messungen an flüssigen, gelartigen und festen Proben durchführen.

Wegen der wachsenden Vielfalt elektrochemischer Energiespeichersysteme und der steigenden Nachfrage arbeiten wir ständig an neuen Messzellen für das System Microcell HC, insbesondere für die Untersuchung von Elektrodenmaterialien für Batterien oder Superkondensatoren.

Beispiel ionische Flüssigkeiten

● In der Messzelle für flüssige Proben wurden unter anderem wässrige Elektrolyte, ionische Flüssigkeiten und organische Elektrolyte untersucht, um Informationen über ihre elektrochemische Stabilität und ionische Leitfähigkeit zu erhalten. Elektrolyte auf Basis organischer Carbonate finden sich beispielsweise in Lithium-Ionen-Akkus. Unsere Ergebnisse zur temperaturabhängigen Ionenleitfähigkeit stimmen gut mit den Herstellerangaben überein. Abbildung 2 zeigt Leitfähigkeitswerte einer elektrochemisch sehr stabilen ionischen Flüssigkeit, eines verbreiteten Batterieelektrolyten für Li-Ionen-Systeme und einer häufig für Kalibrationszwecke verwendeten wässrigen Kaliumchloridlösung. Die Messwerte wurden zwischen -30°C und 80°C aufgenommen. Das Elektrolytvolumen der ionischen Flüssigkeit betrug 40 μL , von den anderen Elektrolyten wurden 800 μL verwendet. Die Messung für eine Probe dauerte weniger als zwei Stunden.

Unter Potenzialkontrolle

● Für viele elektrochemische Methoden ist die Potenzialkontrolle einer Arbeitselektrode Voraussetzung, dies erfordert eine Referenzelektrode. Die miniaturisierte Referenzelektrode für Messungen an kleinen Mengen alternativer Elektrolyte basiert auf einem Kapillarsystem.²⁾ Diese Referenzelektrode lässt sich an verschiedene Elektrolytsysteme anpassen, beispielsweise an unterschiedliche ionische Flüssigkeiten oder organische Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid.

Messergebnisse für nichtwässrige Elektrolyte lassen sich durch Ferro-

cen als interner Referenz auf die von der Iupac anerkannten Potenzialskaalen beziehen. Abbildung 3 zeigt beispielhaft temperaturabhängige Cyclovoltammogramme einer Lösung von Ferrocen ($c=10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) in der ionischen Flüssigkeit (N,N -Butylmethylpyrrolidinium-tris(pentafluoräthyl)-trifluorophosphat, $[Py_{1,4}]FAP$). Die Referenzelektrode bestand aus dem Redoxsystem Ag^+/Ag mit derselben ionischen Flüssigkeit als Innenelektrolyt. Ein solcher speziell angepasster Innenelektrolyt macht kontaminationssensible elektrochemische Untersuchungen erst möglich. Ein Beispiel ist die Messung der differentiellen Kapazität der Grenzfläche Metallelektrode/Elektrolyt im Mikromaßstab.³⁾

Um Messung, Auswertung und Dokumentation weitgehend zu automatisieren, verfügt das System Microcell HC über Schnittstellen zur Hard- und Software der elektrochemischen Messgeräte (Potentiostaten, Galvanostaten, Impedanzanalysatoren) der gängigen Hersteller. So laufen temperaturabhängige Messreihen automatisch ab, je nach Messgerätesoftware findet dabei bereits die Auswertung der Messergebnisse statt, und die Software gibt die aufbereiteten Daten anschließend aus (z. B. als Arrhenius-Plot).

Benedikt Huber und Marcel Drüschler, beide Jahrgang 1984, haben an der Universität Marburg Chemie studiert und arbeiten seit dem Jahr 2009 als Doktoranden bei **Bernhard Rölting** in der physikalischen Chemie. Benedikt Huber forscht an Polyelektrolyten und Lithiumsalzen, Marcel Drüschler an Grenzflächen zwischen ionischen Flüssigkeiten und Elektroden. Gemeinsam mit den Werkstätten ihres Fachbereichs konstruieren sie elektrochemische Messzellen und entwickeln sie weiter. www.rhd-instruments.de
huberb@staff.uni-marburg.de

Literatur

- 1) M. Valentine-Urbschat, W. Bernhart, *Powertrain 2020 – The future drives electric*, Roland Berger Strategy Consultants, 2011.
- 2) B. Huber, B. Rölting, *Electrochim. Acta*, 2011, 56, 6569–6572.
- 3) M. Drüschler, N. Borisenko, J. Wallauer, C. Winter, B. Huber, F. Endres, B. Rölting, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 5090–5099.



Development of a Ag/Ag⁺ micro-reference electrode for electrochemical measurements in ionic liquids

Benedikt Huber*, Bernhard Roling

Philipps University of Marburg, Department of Chemistry, Hans-Meerwein-Strasse, 35032 Marburg, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 November 2010

Received in revised form 7 February 2011

Accepted 12 February 2011

Available online 21 February 2011

Keywords:

Ionic liquid

Reference electrode

Quasi-reference electrode

Micro-reference electrode

Silver

ABSTRACT

We report on a novel miniaturized Ag/Ag⁺ reference electrode (RE) design suitable for electrochemical measurements in room temperature ionic liquids (RTILs). The electrode is based on capillaries with an outer diameter of 365 μm and contains a 10 mmol/l solution of a silver salt in a RTIL. The silver salt bears the same type of anion as the RTIL. While potential shifts of several hundred millivolts have been observed for common platinum or silver pseudo-reference electrodes, our Ag/Ag⁺ micro electrode provides a stable and reliable reference potential over a period of more than two weeks, if protected from light and stored in a nitrogen atmosphere. Due to the small dimensions of the RE, it can be placed close to the working electrode (WE) and it is well-suited for application in electrochemical micro cells as well as for potential-controlled in situ AFM, STM or electrochemical impedance measurements. The electrode characteristics were determined by voltammetric measurements on ferrocene and cobaltocenium hexafluorophosphate dissolved in a RTIL. The highest expected contamination of the sample with Ag⁺ ions was calculated and found to be below 4 ppm.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Room temperature ionic liquids (RTILs) have attracted significant interest in electrochemistry during the last decade. Especially the understanding of electrochemical processes in RTILs, such as metal deposition and the structure and dynamics of the RTIL/metal interface, has edged ever closer to the spotlight [1–4].

In order to perform highly accurate and reproducible electrochemical measurements, well defined and stable reference-electrodes (REs) are required [5–9]. In most studies with RTILs, “quasi-reference” or “pseudo-reference” electrodes have been used. In this case, a silver or platinum wire is immersed into the RTIL. These electrodes are seldom reliable because their potential is determined by impurities in the RTIL or by traces of oxides and other electrochemical active compounds on the electrode surface [10]. As a result, the reference potential depends on the type of the analyte due to different solubilities of impurities and oxide compounds. Even within the same sample the potential drifts with time, especially after cleaning and polishing the pseudo-reference electrode.

Consequently, ferrocene, [Fe(cp)₂] or cobaltocenium salts [Co(cp)₂]⁺[X][−] have been used as internal reference redox couples [11–15]. The reference potential is then referred to the redox poten-

tial of the internal reference. However, problems can arise when the addition of internal reference redox couples leads to a contamination of the working electrode (WE). Placing the [Fe(cp)₂]^{0/+} or [Co(cp)₂]⁺⁰ redox couple in a separated compartment – connected to the analyte via a salt bridge – does not lead to a suitable reference electrode in a three-electrode potentiometric setup [7].

For this reason, we decided to choose the Ag/Ag⁺ redox system as the most auspicious one. It has already been investigated for the use in RTILs. Snook et al. used silver triflate salt dissolved in the hydrophobic RTIL 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [Py₁₄]N(Tf)₂ [5]. Saheb et al. used silver nitrate and silver chloride, the latter in combination with acetonitrile, dissolved in different hydrophobic RTILs [7], whereas Kakiuchi et al. reported gel-type Ag/AgCl reference electrodes with 1-methyl-3-octylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [8]. Maminska et al. chose a PVC membrane containing 1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride as electrolyte for an all solid state miniaturized Ag/AgCl reference electrode [9]. A comprehensive investigation of the electrochemical kinetics of Ag/Ag⁺ in [Py₁₄]N(Tf)₂ was published by Rogers et al. [16].

Here we present a miniaturized reference-electrode design suitable for the electrochemical micro-cell we reported earlier [1]. In our setup we deal with RTIL sample volumes in the range from 20 to 40 μl . To our knowledge, no RTIL reference electrode design with separate electrolyte compartment has been reported, which is compatible with such small RTIL volumes. We note that voltam-

* Corresponding author. Tel.: +49 6421 2822305; fax: +49 6421 2822309.
E-mail address: huberb@staff.uni-marburg.de (B. Huber).

metric and electrochemical impedance measurements (EIS) are not the only RTIL characterization techniques which suffer from a lack of a suitable micro-reference electrode. Since the investigation of double layer formation in RTILs has gained considerable interest, potential-controlled in situ AFM and STM measurements are being performed [2,4]. These techniques need a reference electrode which is minimal invasive regarding both size and contamination with impurities. Therefore we always use the same RTIL for the electrolyte in the reference electrode and for the electrolyte in the micro-cell. The added silver salt bears the same anion as the RTIL, ensuring that Ag^+ ions are the only potential impurity in the micro-cell.

2. Experimental

2.1. Chemicals and materials

All chemicals were used as received (unless indicated otherwise). $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$ was obtained from Iolitec in high purity. Residual solvents, traces of water and adsorbed gases were removed by heating the RTIL to 40°C under high vacuum (10^{-7} mbar) for 48 h.

Bis(cyclopentadienyl)cobalt(III) hexafluorophosphate (cobaltocenium hexafluorophosphate, $[\text{Co}(\text{cp})_2]\text{PF}_6$) and bis(cyclopentadienyl)iron(II) (ferrocene, $[\text{Fe}(\text{cp})_2]$) were both obtained in 98% purity from Aldrich. HPLC grade acetone (99.5+%) and 2-propanol were received from Alfa Aesar. Silver wire with a diameter of $50\ \mu\text{m}$ (99.99%) and silver nitrate (99.5%) were obtained from Alfa Aesar. Silver carbonate (99.5%) was obtained from Aldrich.

Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($\text{H-N}(\text{Tf})_2$) was provided by the Sundermeyer group (Philipps University of Marburg). Polyimide covered fused silica HPLC capillaries (outer diameter $365\ \mu\text{m}$, inner diameter $100\ \mu\text{m}$) were purchased from Postnova. SilaPerm, a two component system for generating frits in a fused silica capillary was obtained from SunChrom.

2.2. Synthesis and electrode preparation

$\text{AgN}(\text{Tf})_2$ was synthesized by modifying a procedure published by Vij et al. [17]. The reaction mixture and the product were protected from light at all times. $1.66\ \text{g}$ ($6\ \text{mmol}$) Ag_2CO_3 were added slowly to a stirred solution of $2.81\ \text{g}$ ($10\ \text{mmol}$) $\text{H-N}(\text{Tf})_2$ in $20\ \text{ml}$ of Millipore water. The reaction mixture was heated to 50°C for 2 h and then filtered to remove excess Ag_2CO_3 . Water was removed through vacuum evaporation, and the white precipitate was dried at 40°C in high vacuum. This compound was dissolved in $30\ \text{ml}$ of dry ethyl ether followed by filtration. Then the solvent was removed under vacuum. $\text{AgN}(\text{Tf})_2$ was obtained as white powder in $2.95\ \text{g}$ (76%) yield.

Electrodes were prepared as follows: fused silica capillaries were cut into pieces using a capillary cutter. In order to flush the capillaries with 2-propanol prior to fritting, they were connected to a Hamilton gastight syringe by the means of a filter assembly. Residual 2-propanol was removed under vacuum at 40°C .

Many techniques have been published to generate frits in a HPLC capillary. One method to generate silica frits was described by Cortes et al. [18]. They used potassium silicate solutions with a weight ratio of $\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$ of 5:2 and mixed these solutions with formamide in a weight ratio of 20% at 25°C . The capillaries were subsequently dipped into this mixture.

For convenience, we used the commercially available two component fritting system (SilaPerm) from SunChrom. $100\ \mu\text{l}$ of the SilaPerm solution were mixed with $20\ \mu\text{l}$ formamide in an Eppendorf vial. After approximately 1 min, the capillary was dipped into

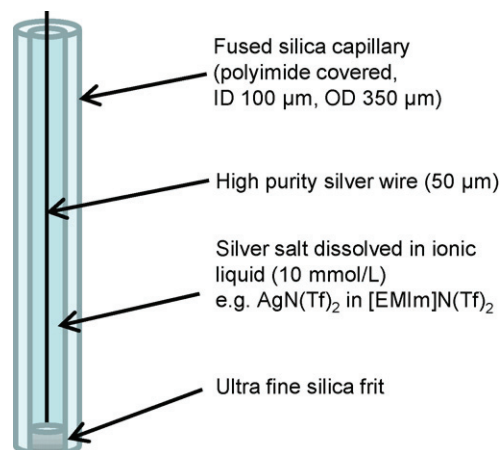


Fig. 1. Schematic illustration of the Ag/Ag^+ micro-reference electrode for electrochemical measurements in RTILs.

this mixture. The solution was soaked 1 cm into the capillary within a few seconds. The filled capillary was placed uprightly for 8 h at room temperature and then for another 6 h at 80°C . Subsequently, the first 5 mm from the end of the frit were cut in order to obtain a well-defined end. The capillary was then flushed with $500\ \mu\text{l}$ 2-propanol to remove any low-molecular residues and dried at 80°C under vacuum.

A piece of silver wire ($50\ \mu\text{m}$ diameter) of approximately 6 cm length was washed with acetone and then placed into the open end of the capillary just above the inner end of the frit. The open end was then connected to a filter assembly, and the capillary was filled with a solution of $10\ \text{mmol/l}$ $\text{AgN}(\text{Tf})_2$ in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$. Moderate pressure had to be applied, showing that the frit was permeable, but not too porous. The open end was then sealed using cyanoacrylate adhesive and a silver wire of $0.5\ \text{mm}$ diameter was brazed for better connection. In order to avoid silver(I) reduction by light, the electrode housing was covered with black varnish. A schematic illustration is given in Fig. 1.

In order to obtain information about the quality of the frit and the pore size, SEM pictures were taken. Fig. 2 shows the interface between the fused silica capillary and the porous silica frit inside the capillary. Since the polymerization process of the silicate solution is induced by the OH-groups on the fused silica surface, the frit is covalently bound to the capillary and very durable. A homogeneous pore distribution with an average pore size of about $100\ \text{nm}$

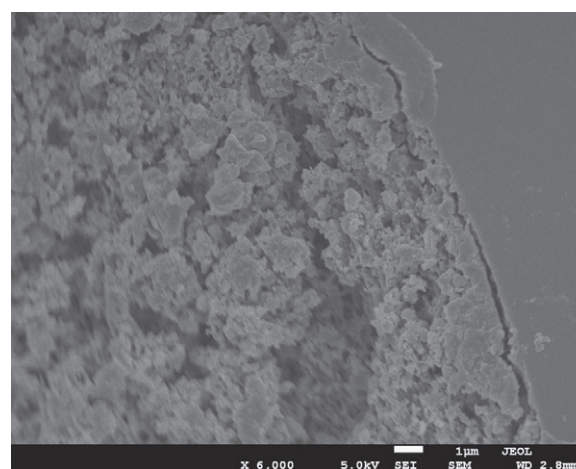


Fig. 2. SEM image showing the fritted end of the Ag/Ag^+ reference electrode with the interface between the fused silica capillary and the porous silica frit inside the capillary.

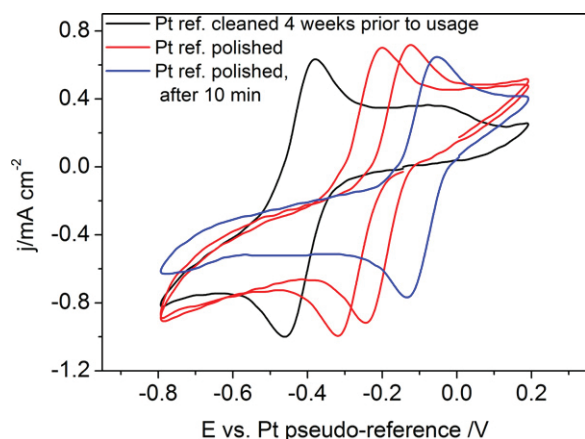


Fig. 3. Cyclic voltammograms of $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ (10 mmol/l) in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$. Platinum WE vs. platinum pseudo-RE. Scan speed 100 mV/s. Black curve: RE from stock. Red curve: RE after polishing. Blue curve: RE after polishing and 10 min waiting time. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

could be observed. Thus, the frit material can be categorized as macroporous.

2.3. Apparatus and procedures

All measurements were carried out in a glovebox (MBraun Labstar) under ultrahigh-purity nitrogen atmosphere (99.999%). The water and the oxygen contents of the glovebox were below 1 ppm.

The measurement setup consisted of a homemade electrochemical micro cell with a three-electrode configuration [1]. A polycrystalline glass-surrounded and highly polished (0.25 μm diamond paste from Kemet) platinum wire acted as working electrode (electrode area 0.785 mm²), whereas a platinum crucible (40 μl) acted as both sample compartment and counter electrode. The Ag/Ag^+ reference electrode was placed as close as possible to the working electrode. The sample compartment was kept at a temperature of 30 ± 0.1 °C unless otherwise noted.

The electrochemical cell was connected to a Novocontrol Modular Measurement System consisting of an Alpha-AK high resolution impedance analyzer and a POT/GAL 15 V/10 A electrochemical interface. The instrument was controlled by the WinChem software. Cyclic voltammograms were recorded using scan rates between 20 and 100 mV/s.

3. Results and discussion

The potential shift of a platinum pseudo-reference electrode in a two-electrode setup was investigated by Bond and Lay and was found to be up to 500 mV [19]. They determined the redox potential of the $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ redox couple in acetonitrile before and after cleaning the platinum pseudo-reference electrode with 5 mol/l HNO_3 .

We investigated the potential shift of a platinum pseudo-reference electrode in a three-electrode setup by recording cyclic voltammograms of the $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ redox couple (10 mmol/l) in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$. Fig. 3 shows the effect of electrode polishing on the potential shift with time. The black curve is a cyclic voltammogram of the $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ couple vs. a platinum pseudo-reference electrode which was prepared by polishing and cleaning with acetone approximately 4 weeks prior to usage. The reference potential is stable within the time window of the first measurement (about 40 s).

Subsequently, the reference electrode was freshly polished, washed with acetone and immersed into the sample. The red curve

Table 1

Half-wave potentials of $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ (10 mmol/l) in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$. Platinum WE vs. platinum pseudo-RE. Scan rate 100 mV/s.

Reference electrode condition	$E_{1/2} [\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ (mV)
Pt RE cleaned 4 weeks prior to usage	−418
Pt RE polished, first cycle	−253
Pt RE polished, second cycle	−178
Pt RE polished, after 10 min	−88

shows the cyclic voltammogram which was recorded immediately after immersion. The observed half-wave potential was shifted from −418 mV to −253 mV and by another 75 mV within the first 20 s of the measurement, see Table 1. A third cyclic voltammogram was recorded 10 min later (blue curve), showing a half-wave potential of −88 mV. This implies a drift of 330 mV compared to the first measurement.

Table 2 contains half-wave potentials obtained with our homemade Ag/Ag^+ micro-reference electrode. The electrolyte consisted of 10 mmol/l ferrocene and 10 mmol/l cobaltocenium hexafluorophosphate in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$. Ferrocene $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^0$ is oxidized in a reversible one-electron reaction to $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^+$, while cobaltoocenium $[\text{Co}(\text{cp})_2]^+$ is reduced in a reversible one-electron reaction to $[\text{Co}(\text{cp})_2]^0$. The electrode was tested by recording cyclic voltammograms every 30 min during a period of 30 h starting from the first immersion of the reference electrode into the electrolyte. The shift of the reference potential vs. $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ and $[\text{Co}(\text{cp})_2]^{+/0}$ was less than 10 mV within the first 30 h and less than 25 mV within 4 weeks. Overall, the results for the half-wave potential differences are in good agreement with the value obtained by Snook et al. and Waligora et al. [5,20].

Scanning at different rates from 20 to 100 mV/s resulted in a rate-independent peak-to-peak separation of 64 mV for the $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ redox couple and 60 mV for the $[\text{Co}(\text{cp})_2]^{+/0}$ redox couple, respectively. These values are close to 57 mV expected for fast charge transfer reactions at 298 K.

The obtained half-wave potentials imply a shift of the Ag/Ag^+ reference potential to more negative values. According to the Nernst equation, this must be the result of a decreasing silver ion concentration in the reference electrode electrolyte solution.

$$E_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)} = E_{(\text{Ag}/\text{Ag}^+)}^0 + \frac{RT}{F} \ln a(\text{Ag}^+)$$

This is in accordance with results from Snook et al. who also observed a slight drift of their Ag/Ag^+ reference electrode towards more negative potentials within a few weeks [5]. Thus, within a time period of two weeks, the micro-reference electrode can be considered as stable. Subsequently, it can be easily and quickly regenerated by filling in a freshly prepared Ag -salt/RTIL electrolyte solution.

Finally, we consider the potential contamination of the electrolyte and of the working electrode by Ag^+ ions released from the micro-reference electrode and the resulting decrease of the Ag^+ concentration in the reference electrolyte. This is important because on the one hand side, the purity of the working electrode

Table 2

Half-wave potentials of $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ (10 mmol/l) and $[\text{Co}(\text{cp})_2]^{+/0}$ (10 mmol/l) in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$. Platinum WE vs. Ag/Ag^+ micro-RE (10 mmol/l $\text{Ag}(\text{Tf})_2$ in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$). Scan rate 20 mV/s.

Time after first immersion of RE	$E_{1/2} [\text{Fe}(\text{cp})_2]^{0/+}$ (mV)	$E_{1/2} [\text{Co}(\text{cp})_2]^{+/0}$ (mV)	$\Delta E_{1/2}$ (mV)
0 h	194	−1136	1330
0.5 h	195	−1136	1331
1 h	195	−1134	1329
30 h	200	−1128	1328
4 weeks	210	−1114	1324

during potential-controlled in situ AFM, STM or electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements is highly important. On the other hand side, changes concerning the Ag^+ ion concentration either by light-induced reduction or dilution is the main reason for shifting reference potentials.

In our setup, the distance between reference- and working electrode is about 4 mm. The diffusion coefficient of an Ag^+ ion can be estimated using the Stokes–Einstein relation,

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

with the viscosity η and the ion radius r . Values for the viscosity of $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$ were taken from literature [21]. The diffusion coefficient obtained for Ag^+ in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$ is in the range of $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$, hence it would take about 20 days until silver ions reach the working electrode after leaving the reference electrode. The average time taken by the silver ions to diffuse out of the capillary should be even longer than 20 days, since the length of the capillary (about 1 cm) is larger than the distance between reference and working electrode (about 4 mm). This explains the high long-term stability of the reference electrode potential.

The highest possible contamination of the electrolyte can also be easily estimated. The reference electrode capillary exhibits a height of 1 cm and an inner diameter of $100 \mu\text{m}$, while the diameter of the silver wire inside is $50 \mu\text{m}$. This results in a volume of $0.06 \mu\text{l}$ of a 10 mmol/l $\text{AgN}(\text{Tf})_2$ solution in $[\text{EMIm}]\text{N}(\text{Tf})_2$. Even if 10% of the silver ions diffuse into the $40 \mu\text{l}$ volume of the sample, the contamination is not higher than 4 ppm. This value is far below the quantification limit given in most analysis certificates of commercial RTILs.

4. Conclusions

In contrast to the often used quasi- and pseudo-reference electrodes for electrochemical measurements in RTILs, our homemade Ag/Ag^+ micro-reference electrode provides a reference potential which is stable within a few mV for at least two weeks. Other advantages of the reference electrode are robustness and low costs for preparation. Due to the small dimensions, the reference can be placed close to the working electrode and it is well-suited for application in electrochemical micro cells as well as for potential-

controlled in situ AFM, STM or EIS measurements. Furthermore, the small dimensions imply small amounts of silver salt avoiding significant contamination of the analyte with Ag^+ ions. When the same RTIL is used in the micro-reference electrode and in the entire micro cell, potential drops at the junction reference electrode/analyte are small.

Acknowledgements

We thank Daniela Stoeckel for providing HPLC accessories and useful hints concerning frit preparation in fused silica capillaries, Marion Stricker for synthesizing and providing $\text{H-N}(\text{Tf})_2$ and Marcel Drüschrer for useful discussions about the drawbacks of pseudo-reference electrodes.

References

- [1] M. Drüschrer, B. Huber, S. Passerini, B. Roling, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 3614.
- [2] L.H.S. Gasparotto, N. Borisenko, N. Bocchi, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 11140.
- [3] J.P. Zheng, P.C. Goonetilleke, C.M. Pettit, D. Roy, *Talanta* 81 (2010) 1045.
- [4] R. Hayes, S. Zein El Abedin, R. Atkin, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 7049.
- [5] G.A. Snook, A.S. Best, A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1405.
- [6] L.E. Barrosse-Antle, A.M. Bond, R.G. Compton, A.M. O'Mahony, E.I. Rogers, D.S. Silvester, *Chem. Asian J.* 5 (2010) 202.
- [7] A. Saheb, J. Janata, M. Josowicz, *Electroanalysis* 18 (2006) 405.
- [8] T. Kakiuchi, T. Yoshimatsu, N. Nishi, *Anal. Chem.* 79 (2007) 7187.
- [9] R. Maminska, A. Dybko, W. Wroblewski, *Sens. Actuators B* 115 (2006) 552.
- [10] F.C. Anderson, J.J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 4901.
- [11] S.K. Sukardi, J. Zhang, I. Burgar, M.D. Horne, A.F. Hollenkamp, D.R. MacFarlane, A.M. Bond, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 250.
- [12] E.I. Rogers, D.S. Silvester, D.L. Poole, L. Aldous, C. Hardacre, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 2729.
- [13] A.M. Bond, K.B. Oldham, G.A. Snook, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3492.
- [14] V.M. Hultgren, A.W.A. Mariotti, A.M. Bond, A.G. Wedd, *Anal. Chem.* 74 (2002) 3151.
- [15] A. Lewandowski, L. Waligora, M. Galinski, *Electroanalysis* 21 (2009) 2221.
- [16] E.I. Rogers, D.S. Silvester, S.E. Ward Jones, L. Aldous, C. Hardacre, A.J. Russell, S.G. Davies, R.G. Compton, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 13957.
- [17] A. Vij, Y.Y. Zheng, R.L. Kirchmeier, J.M. Shreeve, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 3281.
- [18] H.J. Cortes, C.D. Pfeiffer, B.E. Richter, T.S. Stevens, *J. High Resolut. Chromatogr.* 10 (1987) 446.
- [19] A.M. Bond, P.A. Lay, *J. Electroanal. Chem.* 199 (1986) 285.
- [20] L. Waligora, A. Lewandowski, G. Gritzner, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1414.
- [21] A.B. McEwen, H.L. Ngo, K. LeCompte, J.L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1687.